

Synthese und Strukturen von Verbindungen mit verknüpften Tetracarbonatodichrom(II)-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Tabea Bodlien

geb. Thürnau

aus Stadthagen

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

19.04.2021

Dekan

Prof. Dr. Joachim Deubener

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. René Wilhelm

Betreuer

Prof. Dr. Arnold Adam

Gutachterin

apl. Prof. Dr. Mimoza Gjika

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Präparative Methoden	4
2.1	Arbeiten unter Inertgasatmosphäre	5
2.2	Gelkristallisation	5
3	Messmethoden	8
3.1	Röntgenografische Methoden	8
3.1.1	Einkristalldiffraktometrie	8
3.1.2	Pulverdiffraktometrie	11
3.2	Spektroskopische Methoden	11
3.2.1	Infrarotspektroskopie	11
3.2.2	Ramanspektroskopie	12
4	Mehratomige Metallcluster	13
4.1	Zweikernige Metallcluster	14
4.2	Die Elektronenstruktur der Vierfachbindung	18
5	[Cr₂(CH₃COO)₄(H₂O)₂]	22
5.1	Darstellung	23
5.2	Röntgenografische Charakterisierung	25
5.3	Spektroskopische Charakterisierung	32
6	[Cr₂(CH₃COO)₄]	36
6.1	Darstellung	39
6.2	Röntgenografische Charakterisierung	39
6.3	Spektroskopische Charakterisierung	41
7	Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O	44
7.1	Darstellung und röntgenografische Untersuchung	44
7.2	Strukturbeschreibung	49

8	Kristallisationsversuche in Gelen	57
8.1	Allgemeine Durchführung	57
8.2	$\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	58
8.2.1	Darstellung und röntgenografische Untersuchung	58
8.2.2	Strukturbeschreibung	61
8.3	$\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	71
8.3.1	Darstellung und röntgenografische Untersuchung	71
8.3.2	Strukturbeschreibung	73
9	Zusammenfassung	84
10	Literaturverzeichnis	86
Abkürzungsverzeichnis		91
Abbildungsverzeichnis		92
Tabellenverzeichnis		95
Anhang		97
Danksagung		117

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden Chrom(II)-Komplexe mit den Anionen Acetat und Carbonat untersucht. Chrom(II)-Verbindungen bilden häufig Dichrom-Einheiten aus, bei denen sich eine Metall-Metall-Bindung ausbildet, die in der Regel als Vierfachbindung interpretiert wird. Die Chromatome werden über vier Liganden (O_2CR) schaufelradförmig (engl. Paddlewheel) verbrückt. Zusätzlich lagern sich häufig weitere Liganden in axialer Position an (L_{ax}). Der strukturelle Aufbau ist in Abbildung 1-1 skizziert^[1].

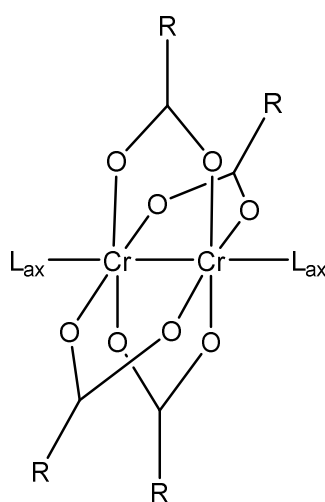


Abb. 1-1: Typischer Paddlewheel-Aufbau von Dichrom(II)-Komplexen

Ein wichtiges Beispiel für einen solchen „Paddlewheel“-Komplex ist das Diaquatetrakis(μ -acetato)dichromat (kurz: Chrom(II)acetat-Dihydrat $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$), das gängigerweise als Ausgangsstoff für die Synthese weiterer Chrom(II)-Komplexe eingesetzt wird^[1].

Durch die niedrige Oxidationsstufe des Chroms von +2 dienen Chrom(II)-Verbindungen, wie beispielsweise das eben genannte Chrom(II)acetat-Dihydrat in der organischen Synthesechemie als Reduktionsmittel und werden eingesetzt z.B. bei Dehalogenierungsreaktionen^[2,3], bei der Cyclisierung von α -Halogeno-Estern^[4,5], bei Epoxidsynthesen^[6,7] und bei der Umwandlung von Ketoximen zu Ketonen^[8,9]. Darüber hinaus wurden Alkalimetalltetracarbonatodichromat(II)-Komplexe für C–C-Verknüpfungsreaktionen hin untersucht^[10].

In der Polymerchemie wird Chrom(II)acetat unter anderem bei radikalischen Polymerisierungsreaktionen^[11,12] und bei der reduktiven Polyolefinierung eingesetzt^[13].

Neuere Untersuchungen zeigen, dass Chrom(II)-Komplexe auch als Metallkonnektoren in MOFs (Metal Organic Frameworks)^[14] bzw. MOPs (Metal Organic Polyhedra)^[15,16] dienen, wodurch der Einsatz solcher Verbindungen für die Gasspeicherung bzw. -trennung, in der Elektrokatalyse und in elektrochemischen Sensoren denkbar wäre^[14,17,18].

Zur Herstellung von MOFs bzw. MOPs kommen in der Regel verschiedene organische „Linker“ zum Einsatz, die es ermöglichen Dichrom(II)-Einheiten zu größeren dreidimensionalen Netzwerken zu verknüpfen. Unbekannt sind bisher Strukturen, bei denen anorganische Liganden als „Linker“ fungieren. Aufgrund der zahlreichen Koordinationsmöglichkeiten des Carbonat-Ions besteht ein großes Potential ausgedehnte dreidimensionale Netzwerke auszubilden.

Alkalimetalltetracarbonatodichromat(II)-Komplexe des Typs $A_4[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2] \cdot n H_2O$ mit $A = NH_4, K, Rb$ und $n = 1$ bis 8 bzw. $Mg_2[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2] \cdot H_2O$ wurden bereits eingehend untersucht^[10,19–23]. In all den genannten Komplexen bilden sich isolierte $[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2]^{4-}$ -Einheiten aus, in denen die Carbonat-Ionen als einzähnige und verbrückende Liganden fungieren (s. Abb. 1-2 (a)).

Darüber hinaus wirkt das Carbonat-Ion in $Li_4[Cr_2(CO_3)_4] \cdot 8 H_2O$ auch als einzähniger Ligand zu einer weiteren Dichrom(II)-Einheit in axialer Position (s. Abb. 1-2 (b)), wodurch mehrere Dimere zu zweidimensionalen Schichten verknüpft werden^[10,20–22,24]. Hierbei koordinieren alle drei Sauerstoffatome des Carbonats einzähnig.

Zusätzlich sind Komplexe bekannt, bei denen die Sauerstoffatome des Carbonats mehrfach koordinieren^[25], wodurch es denkbar ist, dass sich durch Carbonatliganden Dichrom(II)-Einheiten zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpfen (s. Abb. 1-2 (c)). Die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Carbonat-Ions in Chrom(II)-Komplexen sind in Abb. 1-2 gezeigt.

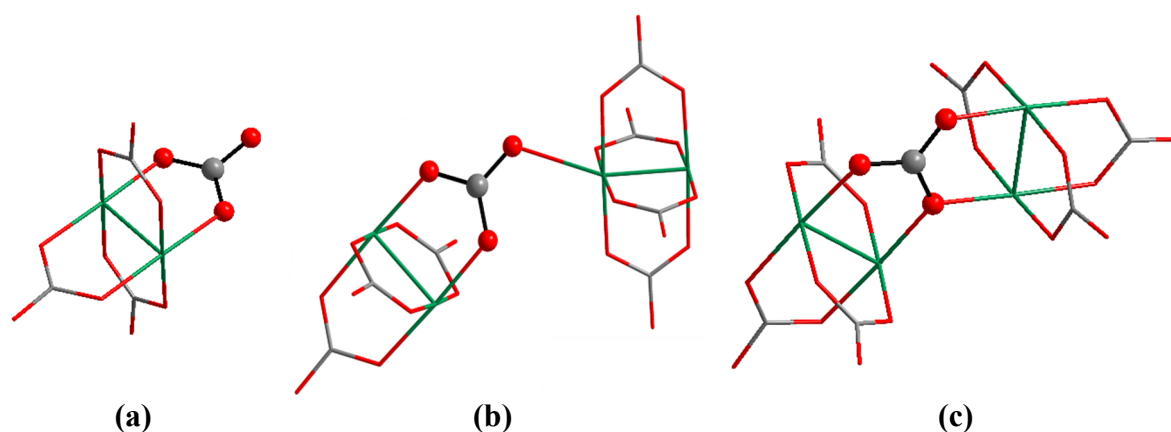


Abb. 1-2: Einige Koordinationsmöglichkeiten der Carbonatgruppe in Tetracarboxyodichrom(II)-Komplexen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer Tetracarboxyodichrom(II)-Komplexe. Die Möglichkeit von Carbonatliganden zur Erzeugung von dreidimensionalen Netzwerken soll dabei untersucht werden.

Darüber hinaus soll Chrom(II)acetat-Dihydrat sowie das wasserfreie Chrom(II)acetat schwingungsspektroskopisch untersucht werden. Da in der Literatur unterschiedliche Zuordnungen der Cr—Cr -Schwingungsbanden angegeben sind, sollen unterstützend DFT-Rechnungen durchgeführt werden.

2 Präparative Methoden

Besondere Aufmerksamkeit gilt der Präparation von Chrom(II)-Verbindungen, da Chrom in der Oxidationsstufe +2 sehr reaktiv ist und schon durch Spuren von Sauerstoff leicht in die stabilere Oxidationsstufe +3 oxidiert wird. Dadurch ist das Arbeiten unter Luftausschluss unabdingbar (s. Kapitel 2-1). Die Züchtung geeigneter Einkristalle wurde nach klassischen Methoden in wässrigen Systemen vollzogen sowie in Gelen, wenn die klassischen Methoden zuvor nicht zum Erfolg führten. Die Kristallisation in Gelen wird in Kapitel 2.2 beschrieben. In Tabelle 2-1 sind alle verwendeten Feststoffe, Gase und Lösungsmittel inklusive Angabe der Reinheiten und der Bezugsquellen aufgeführt.

Tab. 2-1: Reinheiten und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen, Lösungsmittel und Gase

Substanz	Summenformel	Reinheit	Bezugsquellen
Chrom(III)chlorid-Hexahydrat	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98 %	Acros Organics B.V.B.A.
Zink (granuliert, 3-8 mm)	Zn	99,99 %	Carl Roth GmbH + Co. KG
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	99,5 %	Fluka Chemie GmbH
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	99 %	Fluka Chemie GmbH
Rubidiumcarbonat	Rb_2CO_3	99%	Chemetall GmbH
Cäsiumcarbonat	Cs_2CO_3	99,99 %	Chemetall GmbH
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	99,5 %	Fluka Chemie GmbH
Kaliumhydrogencarbonat	KHCO_3	99 %	Fluka Chemie GmbH
Cäsiumhydrogencarbonat	CsHCO_3	99,99 %	Chemetall GmbH
Quecksilber(II)chlorid	HgCl_2	99,5 %	Merck KGaA
Natronwasserglas, Dichte: 1,37 g/cm ³	-	99 %	Carl Roth GmbH + Co. KG
Perfluoropolyalkylether, Visk.1800 cSt	-	-	abcr GmbH
Diethylether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	97 %	
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	97 %	
Argon 4.8	Ar	99,998 %	Westfalen AG

2.1 Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Die Präparation unter Luftausschluss wurde mit Hilfe der Schlenktechnik realisiert. Hierfür wurde Argon als Inertgas eingesetzt. Dieses wurde zur Entfernung restlicher Sauerstoff- und Wasserspuren zunächst über einen BTS-Katalysator, Kaliumhydroxid, Sicapent und Molekularsieb geleitet. Sämtliche Glasapparaturen wurden durch dreimaliges Evakuieren und anschließendem Spülen mit Argon sekuriert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung sorgfältig entgast. Dabei wurden möglich gelöste Gase zunächst bei Raumtemperatur unter Vakuum entfernt und anschließend unter Einleitung von Argon durch eine Glasfritte bis zum Siedepunkt erhitzt. Die Glasfritte diente hierbei zur feinporigen Verteilung des Argongases und verblieb auch während des Abkühlens auf Raumtemperatur in der Apparatur.

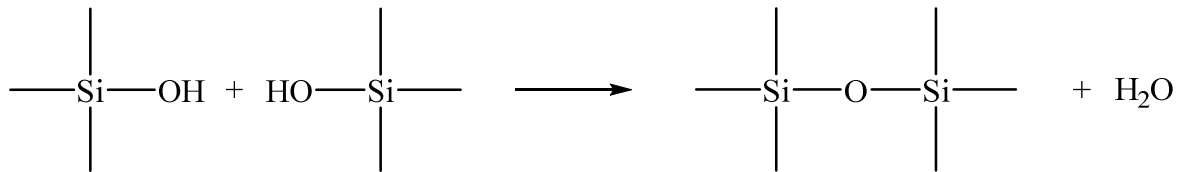
2.2 Gelkristallisation

Wenn in wässrigen Kristallisationsversuchen keine Einkristalle erhalten werden, so ist in einigen Fällen die Kristallisation in Gelen eine Option. Diese Methode eignet sich in der Regel besonders gut für schlechtlösliche Substanzen^[26] und liefert Kristalle besonders hoher Qualität^[27]. Das Fundament zur Kristallzüchtung in Gelen wurde von HENISCH gelegt und soll nachfolgend kurz erläutert werden^[28].

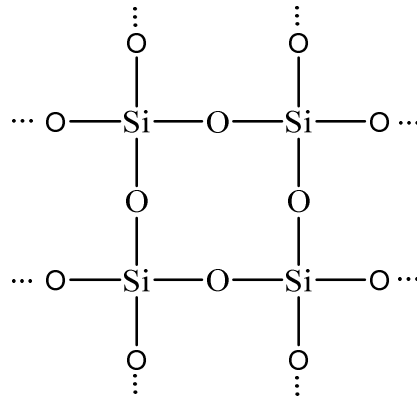
Ein Gel ist ein hochviskoses Medium, das sich aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Makromolekülen als feste Komponente und ein ihn umgebendes Lösungsmittel als kontinuierliche Phase zusammensetzt. Es dient im Fall der Gelkristallisation als Kristallisationsmedium, bei der die Reaktionskomponenten in die flüssige Phase hineindiffundieren und unterdrückt Konvektionsströme. Hierbei ist im Wesentlichen die Diffusion dafür verantwortlich, dass Ionenwanderungen zu Kristallkeimen führen. Auch ist die Diffusion im Gel stark verzögert, was zur Verlangsamung des Wachstums von Kristallen führt. Die Bildung von Einkristallen mit weniger Fehlordnungen können somit erhalten werden^[29].

Als Gelbildner kommen unterschiedliche Substanzen wie zum Beispiel Agar-Agar, Gelatine, Natronwasserglas und Tetramethylorthosilikat (TMOS) bzw. Tetraethylorthosilikat (TEOS) zum Einsatz. Als geeignetes Gelmedium für die in dieser Arbeit synthetisierten Chrom(II)-Komplexe hat sich Natronwasserglas erwiesen, welches ein Silikagel mit der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ ist^[30]. Durch Reaktion mit Wasser und gleichzeitiger Senkung des pH-Werts mit einer Säure wird Natronwasserglas zur Gelbildung gebracht.

Neben Natrium- und Hydroxid-Ionen enthält Natronwasserglas auch Monosilikat-Ionen HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ und $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-[30]}$. Diese können unter Freisetzung von Wasser kondensieren.



Durch weitere Kondensationsreaktionen bildet sich ein dreidimensionales polymeres Netzwerk aus Silicium-Sauerstoff-Bindungen aus. Letztendlich entstehen Poren, die mit Wassermolekülen gefüllt sind, wobei die Porengrößenverteilung, abhängig vom pH-Wert und von der Herstellung, 50 bis 150 nm beträgt^[31].



Da bei diesen Kondensationsreaktionen immer wieder Wassermoleküle freigesetzt werden, sammeln sich diese an der Oberfläche des Gels an. Dieses Phänomen wird als Synärese bezeichnet.

Die Gelkristallisation kann in verschiedenen Versuchsanordnungen realisiert werden. Im einfachsten Fall, der sogenannten Einzeldiffusionstechnik^[32], wird der erste Reaktionspartner schon vor der Gelbildung zur Silikatlösung hinzugegeben. Nach erfolgter Gelbildung, die in Abhängigkeit vom pH-Wert nach ca. 24 bis 36 Stunden erfolgt ist, kann das Gel mit einer Lösung, die den zweiten Reaktionspartner enthält, überschichtet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Doppeldiffusionstechnik^[32] mit Hilfe von U-Rohren durchgeführt. Hierbei wird das Gel zunächst ohne Zugabe eines Reaktionspartners hergestellt. Nach erfolgter Gelbildung können die Reaktionspartner in gelöster Form jeweils in einen der beiden Schenkel des U-Rohrs gegeben werden, wodurch sie durch das Gel voneinander separiert sind. Anschließend gelangen die Reaktionspartner durch Diffusion in das Gel und

bilden beim Aufeinandertreffen der Ionen zunächst Keime die bei weiterer Diffusionszufuhr zu wachsen beginnen.

Die U-Rohre sind so konstruiert, dass das Arbeiten unter Inertgas gewährleistet ist (s. Abb. 2-1). Zunächst wird Natronwasserglas neutralisiert und in noch unpolymerisiertem Zustand in das U-Rohr überführt. Nachdem sich das Gel vollständig ausgebildet hat, werden die Reaktionspartner A und B tropfenweise auf das Gel gegeben.

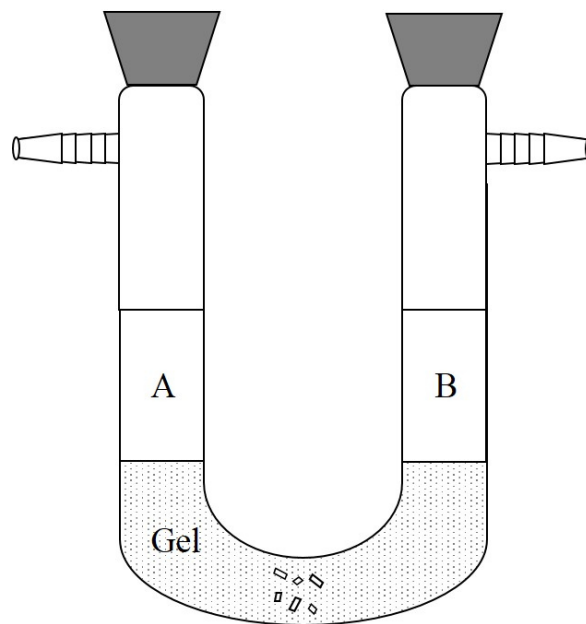


Abb. 2-1: Schematische Darstellung zur Gelkristallisation in U-Rohren mit den Reaktionspartnern A und B

3 Messmethoden

Je nach Beschaffenheit der Produkte kommen unterschiedliche Charakterisierungsverfahren zum Einsatz. Die zu untersuchenden Substanzen sind sauerstoffempfindlich und zersetzen sich, sobald sie atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt sind. Daher kommen nur Analysemethoden zum Einsatz, die eine Inertgasatmosphäre gewährleisten. Im Folgenden werden die verwendeten Messmethoden näher beschrieben.

3.1 Röntgenografische Methoden

Durch röntgenografische Verfahren können Substanzen hinsichtlich ihrer kristallinen Beschaffenheit untersucht werden. Die Röntgenstrukturanalyse basiert auf Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen an dreidimensional geordneten Kristallgittern. Aus den daraus resultierenden Beugungsmustern kann anschließend auf die Geometrie der Atomanordnung und damit auf die Kristallstruktur geschlossen werden^[33].

3.1.1 Einkristalldiffraktometrie

Liegen die Substanzen einkristallin vor, so können diese mit Hilfe eines Röntgeneinkristalldiffraktometers vermessen werden.

Für die Messung müssen zunächst geeignete Einkristalle isoliert werden. Kristalle, die in klassischen wässrigen Kristallisationsversuchen entstanden sind, wurden inklusive ihrer Mutterlauge aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in ein perfluoriertes Öl eingebracht.

Im Fall der Gelkristallisation wurden geringe Mengen des Gels, in dem sich Kristalle befanden, unter Argonstrom entnommen und anschließend in ein perfluoriertes Öl eingebracht. In diesem wurden die Kristalle vom Gel befreit und anschließend unter einem Polarisationsmikroskop begutachtet, um die Güte der Kristalle zu bestimmen.

Die für die Messungen geeigneten Einkristalle wurden in speziellen Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm bzw. 0,5 mm überführt und anschließend auf einem Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers IPDS II (Imaging Plate Diffraction System II) der Firma STOE & CIE GmbH zentriert. Als Röntgenquelle diente Mo-K α -Strahlung ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$), die mit Hilfe von Graphit monochromatisiert wurde. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 223 K, die ein Kryostat (Cryostream Cooler 700, OXFORD CRYOSYSTEM) gewährleistete.

Die Gerätesteuerung und Aufzeichnung der Messdaten wurde elektronisch mit der Software X-Area^[34] durchgeführt. Für die Aufbereitung der erhaltenen Datensätze sowie die Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur dienten die Programme X-Shape^[35] und X-Red^[36].

Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe der Programme SHELXS-15^[37] bzw. SHELXT^[38] und SHELXL-15^[39]. Zum Teil wurde mit der Benutzeroberfläche ShelXle^[40] gearbeitet. Zur Strukturlösung wurde entweder auf direkte Methoden^[33] oder auf eine Ermittlung der Schweratomlagen nach PATTERSON^[33,41,42] zurückgegriffen.

Bei der Lösung wird ein Strukturmodell erhalten, welches die Atomkoordinaten x_i , y_i , z_i für jedes Atom i in der Struktur beschreibt^[33]. Es resultiert dabei ein Fehler zwischen realem Datensatz und mathematischem Strukturmodell, der anhand von kristallografischen R -Werten, auch Zuverlässigkeitsfaktoren genannt, beurteilt werden kann. Die unterschiedlichen R -Werte, sowie der „Goof“ werden nachfolgend kurz vorgestellt^[33,43].

Der innere R -Wert, R_{int} , ist ein Maß für die Abweichung symmetrieäquivalenter Reflexe vom Mittelwert der jeweiligen Laue-Klasse (s. Gl. 3.1)^[44].

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2} \quad \text{Gl.: 3-1}$$

F_o : beobachtete Strukturfaktoren

\bar{F}_o : gemittelte Strukturfaktoren aus symmetrieäquivalenten Reflexen

Der RI -Wert in Gleichung 3-2 gibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren an.

$$RI = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{Gl.: 3-2}$$

hkl : Millersche Indizes

F_c : berechnete Strukturfaktoren

Da im RI -Wert keine Gewichtung berücksichtigt wird, soll weiterhin der gewichtete R -Wert, wR , berechnet werden.

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (w(|F_o| - |F_c|))^2}{\sum_{hkl} (w(F_o)^2)}} \quad \text{Gl.: 3-3}$$

Der wR_2 -Wert unterscheidet sich vom wR -Wert dahingehend, dass die Daten gegen F_o^2 anstelle F_o verfeinert werden und somit wesentlich empfindlicher auf kleine Fehler im Strukturmodell sind.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad \text{Gl.: 3-4}$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} \text{ und } P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

F_c : berechnete Strukturfaktoren

w : Wichtungsfaktor

a, b : aus der Verfeinerung ermittelte Größen

σ : Standardabweichung

Um weiterhin die Qualität der Anpassung beurteilen zu können, wird der sogenannte Goof („Goodness of fit“) als Gütefaktor berechnet.

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n-p}} \quad \text{Gl.: 3-3}$$

n : Anzahl der Reflexe

p : Anzahl der Parameter

Die grafische Darstellung der ermittelten Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond^[45]. Zur Überprüfung der Raumgruppe wurde die Software Platon2006 genutzt^[46].

3.1.2 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient vorrangig zur Phasenidentifizierung von polykristallinen Pulvern. Weiterhin wurde die Kristallstruktur des Chrom(II)acetat-Dihydrats mit Hilfe des Programms Jana2006^[47], welche zur Strukturlösung auf Superflip^[48] zurückgreift, neu bestimmt. Die kristallinen Pulver sind zunächst in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre in einer Reibschale aus Achat homogenisiert und in Glaskapillaren mit Durchmessern von 0,3 bzw. 0,5 mm überführt und luftdicht verschlossen worden. Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte mit dem Pulverdiffraktometer STADI P der Firma STOE & CIE GmbH. Als Röntgenstrahlung diente Cu-K α_1 -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54056 Å, die mit Germanium monochromatisiert wurde. Für die Registrierung der Reflexe wurde ein mikroprozessorgesteuerter PSD (Position Sensitive Detector) verwendet. Zur Aufzeichnung und Auswertung der Beugungsdiagramme diente die Software WinXPOW^[49]. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit denen bekannter Substanzen aus der Datenbank Powder Diffraction Files (PDF)^[50] verglichen. Die grafische Darstellung erfolgte mit den Programmen OriginPro 2016G^[51] sowie Jana2006^[47].

3.2 Spektroskopische Methoden

Die in dieser Arbeit synthetisierten Substanzen lassen sich mit Hilfe der FT-IR- bzw. FT-Raman-Spektroskopie charakterisieren. Funktionelle Gruppen im Molekül liefern charakteristische Banden, mit deren Hilfe auf die Struktur des Moleküls geschlossen werden kann^[52].

3.2.1 Infrarotspektroskopie

Trifft Licht des infraroten Bereichs (Wellenlängenbereich 800 nm bis 1 mm) auf ein Molekül, so wird das Molekül durch Absorption eines Lichtquants zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Eine IR-Absorption tritt nur dann auf, wenn die Schwingungsanregung zur Änderung des Dipolmoments führt^[52].

Die Spektren wurden mit dem FT-IR-/Raman-Spektrometer Bruker Vertex 70v der Firma Bruker Optik GmbH aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente ein Globar aus Siliziumcarbid. Die Proben wurden ohne weitere Vorbereitung bei Raumtemperatur mit einer Diamant-ATR-

Einheit vermessen. Für die Aufzeichnungen der MIR-Spektren wurde ein DLaTGS-Detektor verwendet. Die Gerätesteuerung erfolgte durch das Programm OPUS^[53].

In den Spektren wurde die Transmission gegen die Wellenzahl aufgetragen, wobei in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} (MIR) und von 500 bis 125 cm^{-1} (FIR) gemessen wurde. Die Auflösung der MIR-Spektren beträgt 4 cm^{-1} und die der FIR-Spektren 2 cm^{-1} .

3.2.2 Ramanspektroskopie

Durch inelastische Streuung eines einfallenden Photons an einem Molekül werden bei der Ramanspektroskopie Schwingungs- und Rotationsänderungen hervorgerufen. Eine Raman-Absorption ist nur dann zu beobachten, wenn die Schwingungsänderung zur Änderung der Polarisierbarkeit führt^[54].

Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte ebenfalls mit dem FT-IR-/Raman-Spektrometer Bruker Vertex 70v der Firma Bruker Optik GmbH. Als Strahlungsquelle diente ein Nd/YAG-Festkörperlaser, der mit einer Wellenlänge von 1064 nm anregt. Zur Detektion wurde ein Germaniumdetektor verwendet. Alternativ wurden einige Proben unter dem Senterra-Mikroskop vermessen. Dabei wurde ein grüner Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm als Anregungsquelle verwendet. Als Detektor diente ein thermoelektrisch gekühlter CCD-Chip, der eine Auflösung von 1024 x 256 Pixel besitzt. Die Auflösung der Spektren beträgt 3 bis 5 cm^{-1} . Mikroskopaufnahmen wurden mit dem gekoppelten Reflexionsmikroskop Olympus BX51 aufgenommen.

Die Ramanspektroskopie bietet gegenüber der IR-Spektroskopie den Vorteil, dass Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann, da Wasser nur eine geringe Intensität im Ramanspektrum aufweist^[52].

4 Mehratomige Metallcluster

Metallcluster sind Verbindungen, die aus direkten Metall-Metall-Bindungen bestehen^[30]. Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die ersten Metallclusterverbindungen, wie Kupfer(II)acetat von BROOKE^[55] und Chrom(II)acetat von PELIGOT^[56] synthetisiert. Es folgten weitere Verbindungen, wie Molybdän(II)-halogenide^[57–59] (X = Cl bzw. Br), bei denen auffiel, dass das chemische Verhalten gegen Oxidationsmittel und gegen Silbernitrat von dem anderer Halogenide abwich. Dabei war nur ein Drittel des Halogenidgehalts mit Silberionen fällbar, wodurch $[\text{Mo}_3\text{X}_4]\text{X}_2$ als mögliche Summenformel vermutet wurde^[60,61] (s. Abb. 4-1).

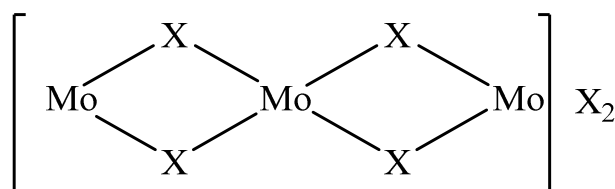


Abb. 4-1: Vermutete Strukturformel der Molybdän(II)halogenide

Die genauen Strukturen dieser Clusterverbindungen waren zu diesem Zeitpunkt unbekannt. WERNER^[62] lieferte Anfang des 20. Jahrhunderts das bis heute gültige Konzept der Koordinationsverbindungen für klassische Komplexe. Demnach ordnen sich um ein Zentralatom, entsprechend seiner Koordinationszahl, mehrere geladene oder ungeladene Liganden an. Mit dieser noch heute allgemeingültigen Theorie für klassische Komplexe konnte der Aufbau solcher Metallcluster allerdings nicht erklärt werden^[1]. Kristallstrukturuntersuchungen von BROSSET^[63] zeigten 1945, dass in den Molybdän(II)halogeniden Mo_6X_8 -Einheiten angenommen werden können und dass sich Oktaeder aus Molybdänatomen ergeben, die durch Chloride als Liganden stabilisiert werden. Aufgrund der ermittelten geringen Abstände zwischen den Metallkationen konnten direkte Metall-Metall-Bindungen nachgewiesen werden^[64]. Abbildung 4-2 zeigt den strukturellen Aufbau der Mo_6Cl_8 -Einheit im $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ ^[65].

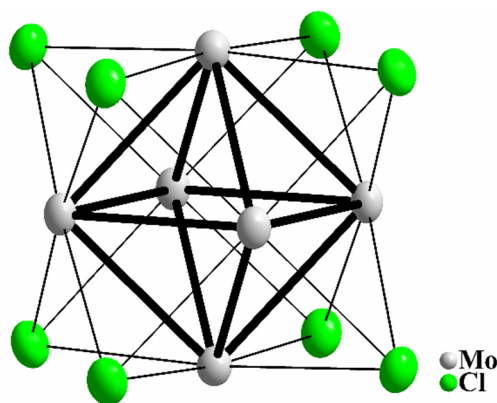


Abb. 4-2: Struktureller Aufbau einer $[Mo_6Cl_8]$ -Einheit im $[Mo_6Cl_8]Cl_4$

Generell ordnen sich in Metallclustern mehrere geladene oder ungeladene Liganden um mehratomige „Metallclusterzentren“ an. Eine Ausnahme bilden die sogenannten „nackten Metallcluster“ in der Gasphase und Tieftemperaturmatrix^[30].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Metallclustern handelt es sich ausschließlich um zweikernige Cluster, auf die in Kapitel 4.1 eingegangen wird.

4.1 Zweikernige Metallcluster

Von jedem Nebengruppenelement sind Clusterzentren mit Einfachbindungen bekannt^[30]. Einem im Aufbau besonders einfachen zweikernigen Metallkomplex stellt das Quecksilber(I)-chlorid dar. Dabei bilden sich lineare $Cl-Hg-Hg-Cl$ -Moleküle, bei denen sich zwischen den Quecksilber(I)-Ionen eine Einfachbindung mit einem Metall-Metall-Abstand von 2,53 Å ausbildet^[66]. Auch im $(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$ sind die Metallzentren über Einfachbindungen verknüpft, wobei sich die Liganden endständig um die jeweiligen Manganatome anordnen und sich für jedes Manganzentrum somit eine oktaedrische Anordnung ergibt^[67].

Neben den Einfachbindungen in Metallclustern treten auch Mehrfachbindungen zwischen den Metallzentren auf, wobei sowohl Doppel-, Dreifach-, Vierfach-, und Fünffachbindungen als auch Bindungen mit gebrochener Ordnung vorkommen^[30]. Bekanntermaßen bilden Elemente der Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Eisen- und Cobaltgruppe Mehrfachbindungen aus^[1,30].

Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe besitzen Vierfachbindungen, die 1963 im $[Re_2Cl_8]^{2-}$ -Anion erstmalig entdeckt wurden^[68,69]. Bei der kristallografischen Strukturaufklärung des Pyridiniumsalzes $(PyH)_2Re_2Cl_8$ wurde zwischen den Rheniumatomen ein $Re-Re$ -Abstand von 2,22 Å ermittelt. Dieser ist deutlich geringer als der Abstand im Metall mit 2,74 Å^[70]. KUZNETZOV und KOZ‘MIN^[69] postulierten, dass die Valenzelektronen an

der Bildung der Re — Re-Bindung beteiligt seien, konnte diese Vermutung aber nicht näher belegen. Besonders hervorzuheben ist die ekliptische Anordnung der Chloratome, die auf Grund der Abstoßung zwischen den Chloratomen mit einer Einfachbindung nicht zu erwarten wäre. Die Erklärung lieferten COTTON et al.^[71–73] ein Jahr später über die Betrachtung der Elektronenstruktur und fanden dabei die erste Vierfachbindung, bestehend aus einer σ -Bindung, zwei π -Bindungen und einer δ -Bindung. Eine detailliertere Betrachtung der Elektronenstruktur der Vierfachbindung befindet sich in Kapitel 4.2. Abbildung 4-3 zeigt die Struktur des $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anions im Dikaliumoktachloridodirhenat(III)-Dihydrat^[74].

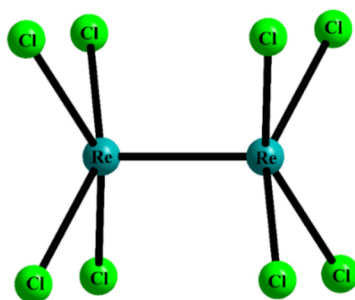


Abb. 4-3: Struktur des $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anions im $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Existenz von Vierfachbindungen eröffnete den Zugang zu einer neuen Verbindungsklasse, mit einer Vielzahl von Veröffentlichungen^[1].

In der Regel ordnen sich neben den endständigen Liganden, wie im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion, auch verbrückende Liganden um ein M_2 -Metallzentrum an. Diese Verbrückungen werden nachfolgend an der Struktur des Kupfer(II)acetat-Dihydrats, die seit 1953 bekannt ist^[75], verdeutlicht. Um die Kupfer-Kupfer-Einfachbindung ordnen sich vier verbrückende Acetatgruppen und zwei axial gebundene Wassermoleküle an (s. Abb. 4-4)^[76].

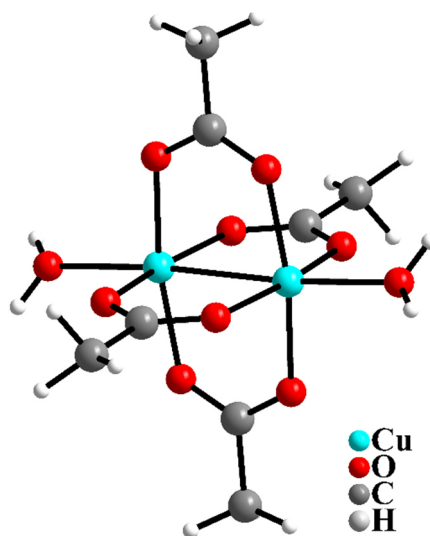


Abb. 4-4: Aufbau des Kupfer(II)acetat-Dihydrats

In Analogie zum strukturellen Aufbau von Kupfer(II)acetat-Dihydrat wurden in den 1960ern viele weitere Strukturen diskutiert, dessen genaue Bindungssituationen zwischen den beiden Metallatomen zu diesem Zeitpunkt allerdings unbekannt waren.

Zu nennen sind zum Beispiel das Chrom(II)acetat^[77], das Molybdän(II)acetat^[78] sowie andere Carboxylate des Molybdäns^[79]. Die ersten Komplexe mit verbrückenden Liganden und Vierfachbindungen sind Carbonsäurekomplexe des Rheniums der Form $\text{Re}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2$ ^[73,80]. Anschließend konnten viele weitere Komplexe der Form $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{L}_{\text{ax}})_2$ mit Mehrfachbindungen strukturell aufgeklärt werden^[1].

Der Aufbau dieser Komplexe kann allgemein durch eine sogenannte „Paddlewheel-Struktur“ (s. Abb. 4-5) beschrieben werden, bei der vier verbrückende Liganden (O_2CR) schaufelradförmig (engl. *paddlewheel*) die beiden Metallzentren koordinieren. Weitere Liganden (L_{ax}) können axial angeordnet sein^[1].

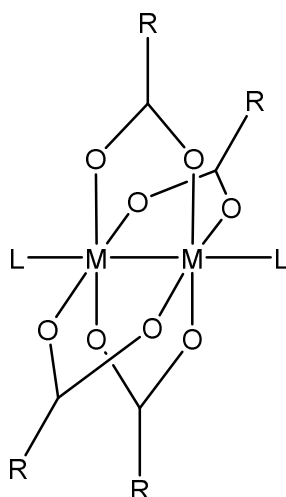


Abb. 4-5: Paddlewheel-Struktur von M_2 -Komplexen der Form $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen handelt es sich um Paddlewheel-Verbindungen des Chroms in der Oxidationsstufe +2.

Die erste strukturbekannte Verbindung dieser Substanzklasse ist das Chrom(II)acetat-Dihydrat^[81] (s. Kapitel 5), welche als Zwischenstufe zur Synthese weiterer Diaquatetracarboxylatodichromat(II)-Komplexe dient. Als axiale Liganden treten vorrangig Lösungsmittelmoleküle oder Donor-Liganden auf^[1].

Besonders hervorzuheben ist die Variationsbreite des Bindungsabstands zwischen den beiden Chrom(II)-Zentren, die bei herkömmlichen Paddlewheel-Anordnungen von ca. 1,83 bis ca. 2,70 Å reicht^[1,82,83]. Die Länge der Cr—Cr -Bindung wird dabei maßgeblich durch die axialen Liganden beeinflusst^[1]. Die Chrom(II)-Chrom(II)-Vierfachbindung gilt als eine der kürzesten

literaturbekannten Metall-Metallbindungen in stabilen Verbindungen. Lediglich für die Chrom(I)-Chrom(I)-Fünffachbindung lassen sich in der Literatur kürzere Bindungslängen zwischen 1,73 und 1,84 Å finden^[84,85].

Bei Betrachtung eines einzelnen Chrom(II)-Metallzentrums in einer Paddlewheelereinheit ergibt sich ein oktaedrisches Ligandenfeld. Mit einer d^4 -Elektronenkonfiguration tritt eine Jahn-Teller-Verzerrung auf. Die z -Achse ist dabei sowohl die Cr—Cr-Bindungs- als auch die Jahn-Teller-Achse, entlang welcher eine Oktaederstreckung auftritt^[86].

In den hier untersuchten Cr(II)-Komplexen ist die 18-Elektronenregel erfüllt. Jedes Cr^{2+} -Ion besitzt vier d -Elektronen und weitere vier Bindungselektronen der Cr—Cr-Bindung. Hinzu kommen die Elektronenpaare der vier verbrückenden Liganden (insgesamt acht Elektronen) und das Elektronenpaar des axialen Ligandens, was zu einer abgeschlossenen 18-Elektronenschale führt.

Die Anzahl der Metall-Metallbindungen lässt sich bei Komplexen, die der 18-Elektronenregel folgen, auch über die EAN-Regel (effective atomic number rule) berechnen^[87]. Dabei werden die Valenzelektronen der n Metallatome und die von den Liganden stammenden Elektronen des M_n -Clusters zur Gesamtelektronenanzahl N zusammengezählt, wodurch sich die Anzahl der Metall-Metall-Bindungen x ergibt (s. Gl. 4-1). Bei den zweikernigen Chrom(II)-Paddlewheelkomplexen ergeben sich ein n von zwei und eine Gesamtelektronenzahl N von 28, wodurch ein x von vier berechnet wird und somit die Cr—Cr-Vierfachbindung über die EAN-Regel bestätigt wird.

$$x = \frac{18n - N}{2} \quad \text{Gl.: 4-1}$$

4.2 Die Elektronenstruktur der Vierfachbindung

Von besonderem Interesse ist die Vierfachbindung zwischen Metallzentren mehrkerniger Chrom(II)-Komplexe. Dabei treten neben den σ - und π -Bindungen, wie sie beispielsweise bei Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen bzw. zwischen Haupt- und Nebengruppenelementen existieren, weiterhin die sogenannten δ -Bindungen auf. Zum Verständnis dieser Bindungsverhältnisse wird in diesem Kapitel auf die Betrachtungen des Fragment-Orbital-Ansatzes zurückgegriffen^[87–89].

Das Molekül wird zunächst in Einzelfragmente unterteilt. Es wird dabei auf reguläre hochsymmetrische Anordnungen mit bekannter Elektronenstruktur zurückgegriffen, die durch Abspaltung einzelner Liganden entstehen. Im Umkehrschluss lassen sich dann diese bekannten Molekülorbitale durch symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der Fragmentorbitale wieder zum Ursprungsmolekül zusammensetzen. Bei den vorliegenden Cr_2^{4+} -Komplexen kann diese Überlegung durch Betrachtung einer M_2L_{10} -Einheit (M = Metallzentrum und L = Ligand) angewendet werden.

Durch unendliche Verlängerung des $\text{M}-\text{M}$ -Abstandes ergeben sich zwei ML_5 -Fragmente, die sich quadratisch-pyramidal mit den Metallzentren in der jeweiligen Pyramidenbasis anordnen (Abb. 4-6). Diese wiederum entstehen durch Abspaltung eines Liganden aus einer hochsymmetrischen Oktaedereinheit (ML_6).



Abb. 4-6: Bildung quadratisch-pyramidaler ML_5 -Fragmente aus einer M_2L_{10} -Einheit

Die Ligandenfeldaufspaltung eines oktaedrischen Komplexes ist gut erfasst und wird als Ausgangsbasis für die weiteren Betrachtungen gewählt. Demnach spalten sich die d-Orbitale in zwei Zustände auf: Bei niedrigerer Energie befinden sich die Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie, also d_{xy} , d_{xz} , und d_{yz} . Bei deutlich höherer Energie befinden sich die Orbitale mit e_g^* -Symmetrie, also $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} . Der Einfachheit halber wird nur eine Ligandenart betrachtet. Bei Entfernung eines Liganden von der Oktaedereinheit verändert sich die Symmetrie von O_h zu C_{4v} . Dieses ist mit einer Verringerung der Symmetrie verbunden, was im Wesentlichen einen Einfluss auf die z^2 -Komponente der e_g^* -Orbitale hat, wodurch das d_{z^2} -Orbital energetisch herabgesenkt wird und symmetriebedingt als a_1 bezeichnet wird. Die Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie sowie das

$d_{x^2-y^2}$ -Orbital erfahren keine große Veränderung und werden auf Grund der Symmetrieänderung in $e + b_2$ bzw. in b_1 umbenannt. Das Orbitalkorrelationsdiagramm für den Übergang von einer oktaedrischen zu einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ist in Abbildung 4-7 dargestellt.

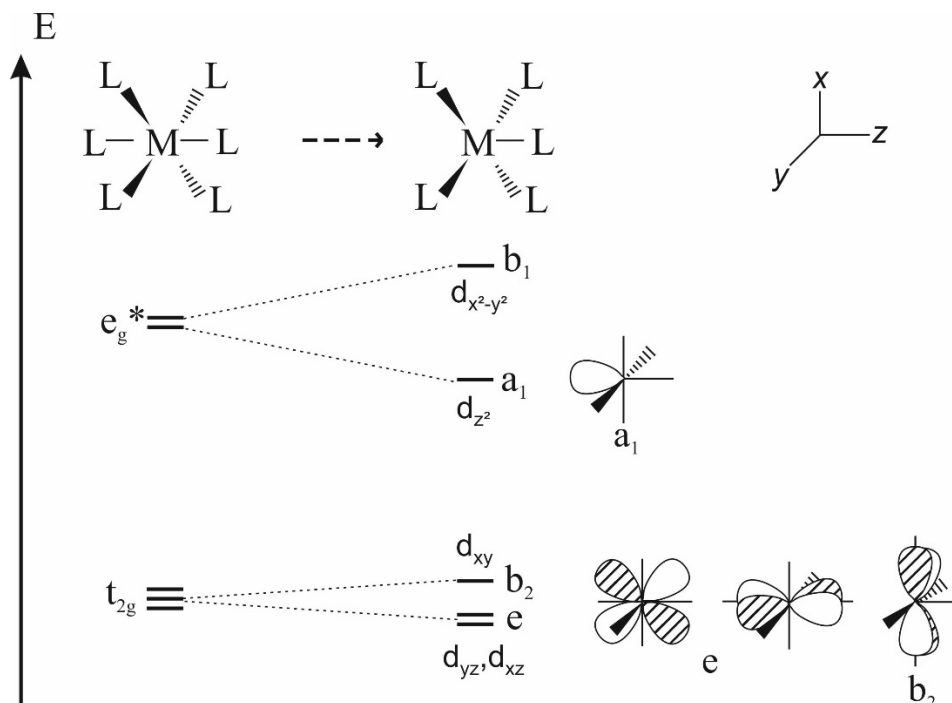


Abb. 4-7: Orbitalkorrelationsdiagramm für den Übergang einer oktaedrischen zur quadratisch-pyramidalen Geometrie der Liganden (Nur die d-Orbitale wurden dargestellt)

Werden nun zwei ML_5 -Fragmente zum M_2L_{10} -Komplex zusammengesetzt, ergibt sich nach Molekülorbital-Theorie ein gutes Modell für die Elektronenstruktur dieser Einheit. Dabei gehen die a_1 -Zustände gemäß ihrer geometrischen Anordnung eine σ -Bindung ein, während die e -Zustände zwei π -Bindungen ausbilden. Die δ -Bindung resultiert aus der Kombination zweier b_2 -Zustände. Die b_1 -Zustände würden ebenfalls δ -Bindungen eingehen. Die Elektronenkonfiguration von Cr^{2+} lautet $[Ar] 3d^4$, wodurch pro Chromatom insgesamt vier Elektronen wechselwirken und sich eine σ -, zwei π - und eine δ -Bindung und somit eine Vierfachbindung ausbildet. Schematisch ist ein solches Orbitalwechselwirkungsdiagramm in Abbildung 4-8 aufgestellt. In dieser Abbildung sind ebenfalls die Überlappungen der d-Orbitale dargestellt. Bedingt durch diese Überlappungen werden die Liganden in die sterisch ungünstige ekliptische Konformation gedrängt. Dabei beträgt der Torsionswinkel bei vielen Kristallstrukturen exakt null Grad, kann aber auch wenige Grad betragen^[1].

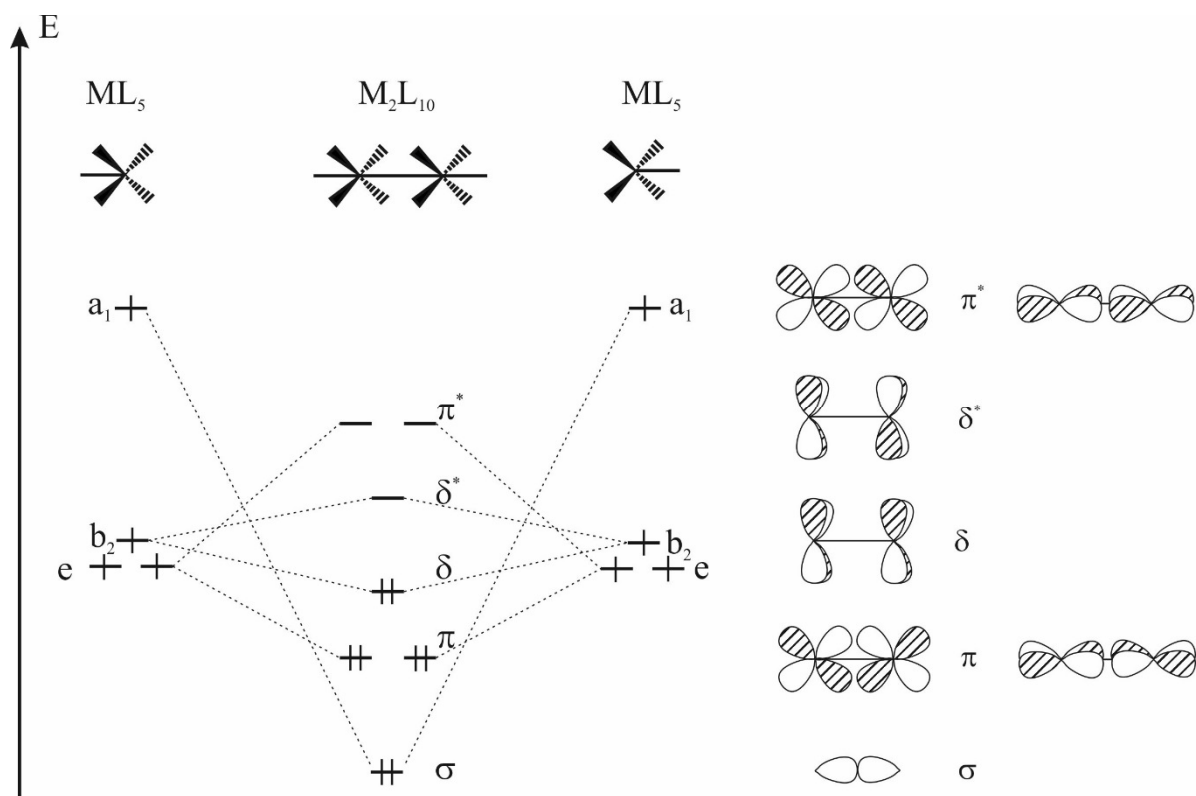


Abb. 4-8: Orbitalwechselwirkungsdiagramm für einen zweikernigen M_2L_{10} -Komplex

Die vorangegangene Betrachtung der Elektronenstruktur zeigt, dass jedes der vier bindenden Molekülorbitale doppelt besetzt ist (s. Abb. 4-8). Diese Erkenntnis steht im Einklang mit der EAN-Regel.

Die so erhaltene $\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Elektronenkonfiguration des $[M_2]$ -Zentrums spiegelt sich in der Realität nur bedingt wider^[86]. Die reale Bindungsordnung der Vierfachbindungen hängt von der Besetzung der bindenden und antibindenden Orbitale ab. Eine Bindungsanalyse des $[Re_2Cl_8]^{2-}$ -Anions mit CASSCF/CASPT2-Methoden (Complete active space self-consistent field/multi-configurational second-order perturbation theory) zeigt beispielsweise, dass eine Bindungsordnung von 3,2 zwischen den Re – Re-Metallzentren vorliegt und die δ -Bindung lediglich einen Anteil von 0,5 besitzt^[90]. Den Grund hierfür liefern partiell besetzte, antibindende δ^* -Orbitale.

Je nach Definition kann die Bindung zwischen den zwei Metallzentren als schwache Vierfachbindung oder als Bindung mit vier Elektronenpaaren und einer effektiven Bindungsordnung von ca. drei betrachtet werden^[86,90,91].

Literaturbekannte $Cr_2(O_2CR)_4(L_{ax})_2$ -Komplexe zeigen einen schwachen Paramagnetismus, der vor allem durch Verunreinigungen mit Cr(III)-Ionen begründet wird. Allerdings zeigen auch

Cr_2^{4+} -Einheiten mit größeren Cr—Cr-Abständen von sich aus einen schwachen Paramagnetismus^[92]. Dies kann dadurch begründet werden, dass bei Vergrößerung des Cr—Cr-Abstands die Vierfachbindung schwächer wird und dabei eher ein $\delta\delta^*$ -Triplett-Zustand vorliegt^[1].

Im Gegensatz zu den einkernigen Chrom(II)-Verbindungen mit bläulichen bis grünlichen Farben, weisen die zweikernigen Chrom(II)-Komplexe hellorange bis rotbräunliche Farben auf, die auf $\delta \rightarrow \delta^*$ -Übergänge zurückzuführen sind^[86].

5 $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Die Synthese des Chrom(II)acetat-Dihydrats wurde erstmals 1844 von PELIGOT^[56] beschrieben. Die Strukturaufklärung gelang Mitte des 20. Jahrhunderts durch COTTON et al.^[81]. Chrom(II)acetat-Dihydrat weist einen typischen Paddlewheel-Aufbau auf (s. Kapitel 4.1), bei dem vier Acetatliganden verbrückend um die beiden Chrom(II)-Zentren angeordnet sind. In axialer Position befinden sich Wassermoleküle, wodurch sich die Summenformel $[\text{Cr}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ergibt. Mit einem Cr—Cr-Abstand von 2,36 Å liegt eine Vierfachbindung zwischen den beiden Chrom(II)-zentren vor. In Abbildung 5-1 ist der strukturelle Aufbau des Paddlewheel-Moleküls gezeigt.

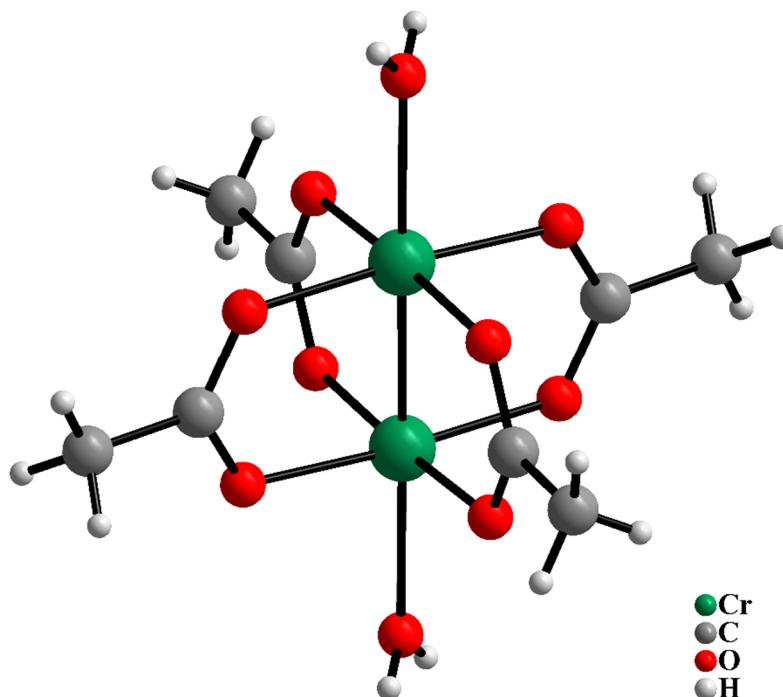


Abb. 5-1: Aufbau des Paddlewheel-Moleküls von Chrom(II)acetat-Dihydrat

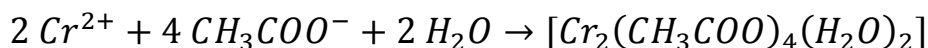
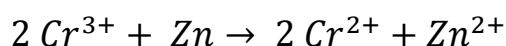
Chrom(II)acetat-Dihydrat weist eine dunkelrote Farbe auf und ist schlecht löslich in Wasser und Ethanol^[1]. Es reagiert im trockenen Zustand langsam mit Sauerstoff, wohingegen die Reaktion in wässrigen Medien wesentlich schneller abläuft^[93]. Unter Argon ist es unbegrenzt lagerfähig und dient als Ausgangsstoff für die Synthese aller weiteren in dieser Arbeit synthetisierten Chrom(II)-Verbindungen.

Zur Beurteilung der Reinheit soll zunächst das Röntgenpulver vorgestellt und diskutiert werden. Aus den Daten des Röntgenpulverdiffraktogramms gelang ebenfalls die Lösung der Kristallstruktur, die nachfolgend mit den Einkristalldaten von COTTON et al.^[81] verglichen wird. Weiterhin wurden in dieser Arbeit IR- und Ramanspektren aufgenommen. Da in der Literatur unterschiedliche Zuordnungen der Cr—Cr -Schwingungsbanden angegeben sind, wurden hierfür auch DFT-Rechnungen durchgeführt.

5.1 Darstellung

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an bisher publizierte Darstellungswege von HATFIELD^[94] sowie OCONE und BLOCK^[93]. Der Syntheseweg verläuft dabei über Chrom(III)chlorid, welches zu Chrom(II) reduziert wird und anschließend mit Natriumacetat zu Chrom(II)acetat-Dihydrat umgesetzt wird. In dieser Arbeit diente ein Jones-Reduktor^[95], der mit amalgamierten Zinkgranalien gefüllt ist, zur Reduktion von Chrom(III)chlorid. Die Amalgamierung erfolgte dabei, indem Zinkgranalien mit einem Durchmesser von drei bis acht Millimeter für zehn Minuten mit 2 %-iger Quecksilber(II)chlorid-Lösung behandelt wurden. Diese wurden anschließend dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen.

Es wurden 40 mmol Chrom(III)chlorid-Hexahydrat in entgastem Wasser gelöst und mit 0,1 molarer Salzsäure versetzt, um einen leicht sauren pH-Wert zu erhalten. Die Lösung wurde anschließend unter Sauerstoffausschluss in den Jones-Reduktor gegeben. Dabei wird das dunkelgrüne Chrom(III)chlorid-Hexahydrat, welches in gelöster Form als $\text{Cr}[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ -Komplex vorliegt^[30], durch die amalgamierten Zinkgranalien zu himmelblauen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen reduziert^[30]. Anschließend wurde die Lösung unter Argon in einen mit 160 mmol Natriumacetat-Trihydrat gefüllten Kolben getropft und gerührt, wobei sich rötliches Chrom(II)acetat-Dihydrat bildete. Der schematische Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abbildung 5-2 gezeigt. Folgende Reaktionsgleichungen können für die Reaktion zum Chrom(II)acetat-Dihydrat formuliert werden:



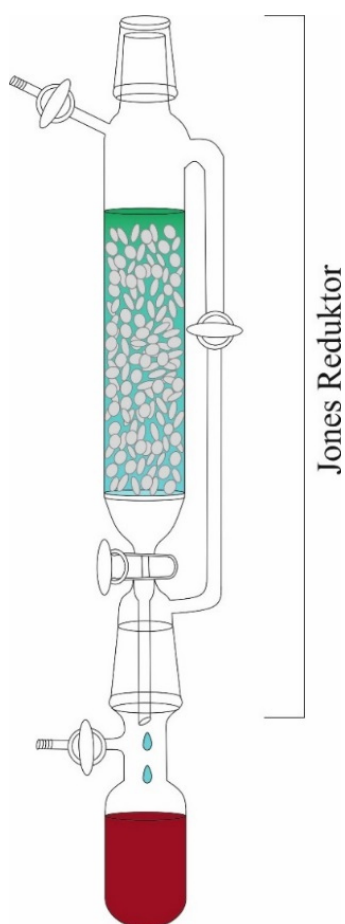


Abb. 5-2: Jones-Reduktor zur Darstellung von Chrom(II)acetat-Dihydrat

Das entstandene Chrom(II)acetat-Dihydrat wurde über eine Umkehrfritte unter Sauerstoffausschluss abfiltriert und je zweimal mit entgastem Wasser, entgastem Ethanol und absolutiertem Diethylether gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter Vakuum. Es wurden literaturtypische Ausbeuten um 85 % erzielt^[96].

5.2 Röntgenografische Charakterisierung

Vom hergestellten Chrom(II)acetat-Dihydrat wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Zur Beurteilung der Reinheit wurde aus den Gitterparametern des strukturbekannten Chrom(II)acetat-Dihydrats, das 1971 von COTTON et al.^[81] veröffentlicht wurde (s. Tab. 5-1), ein Röntgenpulverdiffraktogramm berechnet und dieses mit Hilfe des Programms JANA2006^[47] verfeinert. Dabei wurde zunächst eine Anpassung nach LEBAIL et al.^[97] vorgenommen, wobei eine Pseudo-Voigt-Funktion^[98,99] zur Anpassung an das Röntgenpulverprofil verwendet wurde.

In Abbildung 5-3 ist das Pulverdiffraktogramm von Chrom(II)acetat-Dihydrat (schwarze Kreuze) dem berechneten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt (rote Linie). Es wurden 20337 Counts gemessen und 20206 Counts berechnet, was einer Abweichung von 0,64 % entspricht. Zusätzlich wurden der „Goodness-of-Fit“ mit 0,96, der *R_p*-Fehler mit 1,68 % und der gewichtete *wR_p*-Wert mit 2,13 % bestimmt. Des Weiteren sind im Diagramm die Positionen der Bragg-Reflexe, sowie die Differenzkurve der beobachteten und gemessenen Reflexe aufgetragen. Die Abweichungen zwischen dem berechneten und gemessenen Beugungsdiagramm sind sowohl im vorderen als auch im hinteren 2 θ -Bereich sehr gering. Ebenso tauchen im gemessenen Diffraktogramm keine Störreflexe auf. Das in dieser Arbeit verwendete pulverförmige Chrom(II)acetat-Dihydrat kann folglich als phasenrein angesehen werden und kristallisiert somit in derselben Kristallstruktur wie das bisher publizierte Chrom(II)acetat-Dihydrat von COTTON et al.^[81].

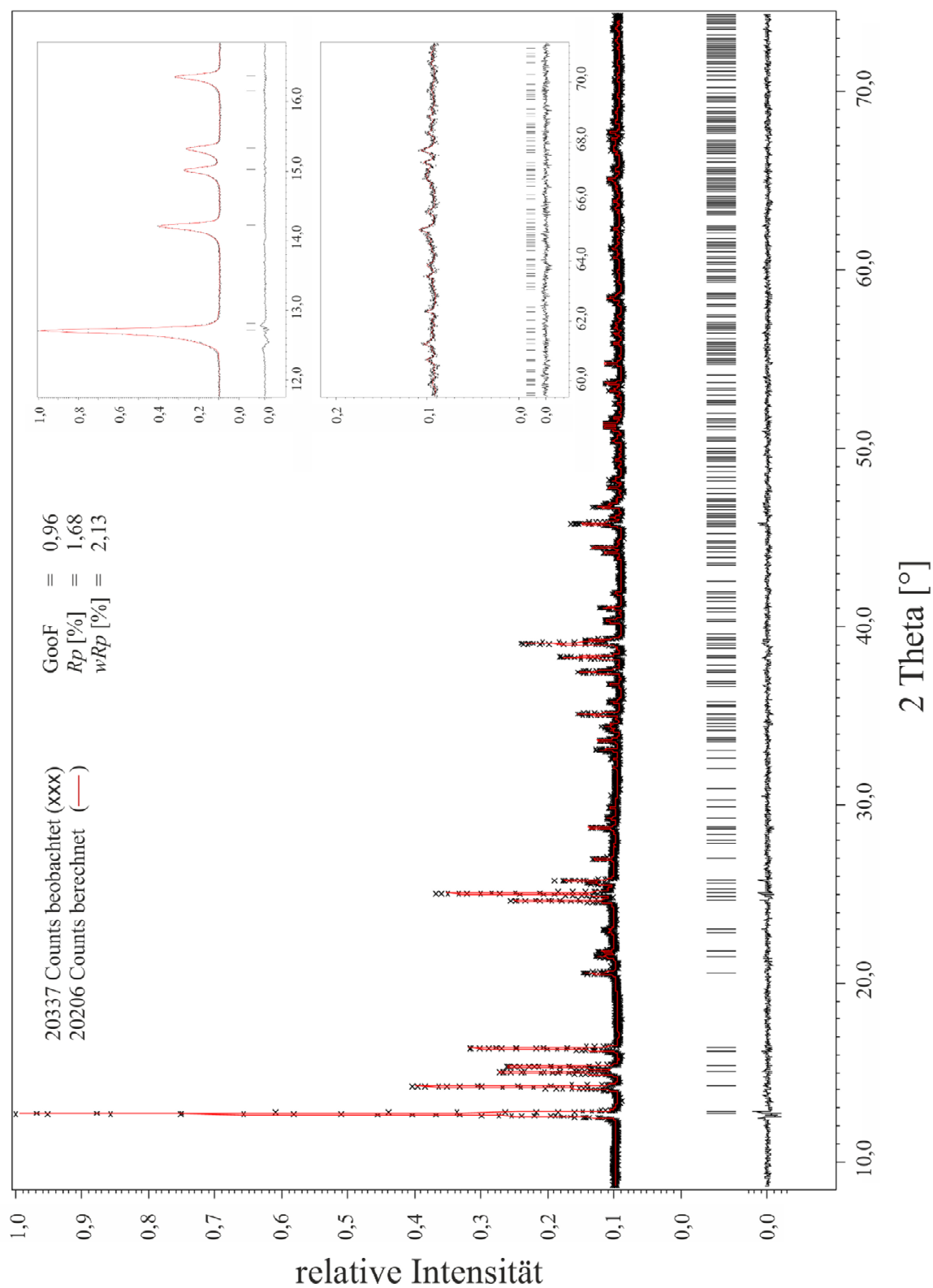


Abb. 5-3: Gemessene und berechnete Röntgenpulveraufnahme von Chrom(II)acetat-Dihydrat

Anschließend gelang aus dem Röntgenpulver auch eine Strukturlösung. Zunächst wurde die Raumgruppe als *C2/c* (Nr. 15) entsprechend der Literatur von COTTON et al.^[81] festgelegt und die Atome anhand von erhaltenen Fourier-Peaks bestimmt. Dabei wurde auch nach RIETVELD verfeinert^[100]. Es gelang die Bestimmung aller Atome bis auf die der Wasserstoffe, da diese nur eine geringe Elektronendichte aufweisen. Die Wasserstoffe wurden zur Vervollständigung durch Fixierung hinzugefügt. In Tabelle 5-1 sind die verfeinerten Gitterparameter der Pulverrechnung denen der Einkristallrechnung von COTTON et al.^[81] gegenübergestellt. Weiterhin sind die ermittelten Fehlerwerte und die gewichteten Fehlerwerte aufgeführt. Die ermittelten Werte für die *a*- und *c*-Achse sowie der β -Winkel betragen 13,210 Å, 13,962 Å sowie 116,84 ° und liegen in der von COTTON et al.^[81] genannten Standardabweichung. Die *b*-Achse wurde von COTTON et al.^[81] mit $8,617 \pm 0,03$ Å angegeben. Die ermittelte *b*-Achse aus dem Diffraktogramm wurde mit 8,626 Å berechnet und liegt damit nur knapp außerhalb der Standardabweichung.

Tab. 5-1: Vergleich der ermittelten Gitterparameter von Chrom(II)acetat-Dihydrat aus den Pulverdaten mit den Einkristalldaten von COTTON

	Pulverdaten	Einkristalldaten von COTTON
Summenformel	Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂	Cr ₂ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂
Molekulargewicht [g/mol]	376,20	376,20
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (Nr. 15)	<i>C2/c</i> (Nr. 15)
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> [Å]	13,210(1)	13,211(6)
<i>b</i> [Å]	8,626(1)	8,617(3)
<i>c</i> [Å]	13,957(1)	13,962(5)
β [°]	116,84(1)	116,85(3)
Zellvolumen [Å ³]	1418,96(3)	1418,07
<i>R</i> _{obs} / <i>wR</i> _{obs}	0,0466 / 0,0305	
<i>R</i> _{all} / <i>wR</i> _{all}	0,0630 / 0,0329	
GooF (F ²)	0,96	

Abbildung 5-4 zeigt die berechnete Elementarzelle in b -Richtung. Entlang der a -Achse und entlang der b -Achse lässt sich eine Schichtung der $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Einheiten erkennen. Die Struktur wird über Wasserstoffbrücken entlang der $[110]$ -Richtung und entlang der $[001]$ -Richtung zusammengehalten.

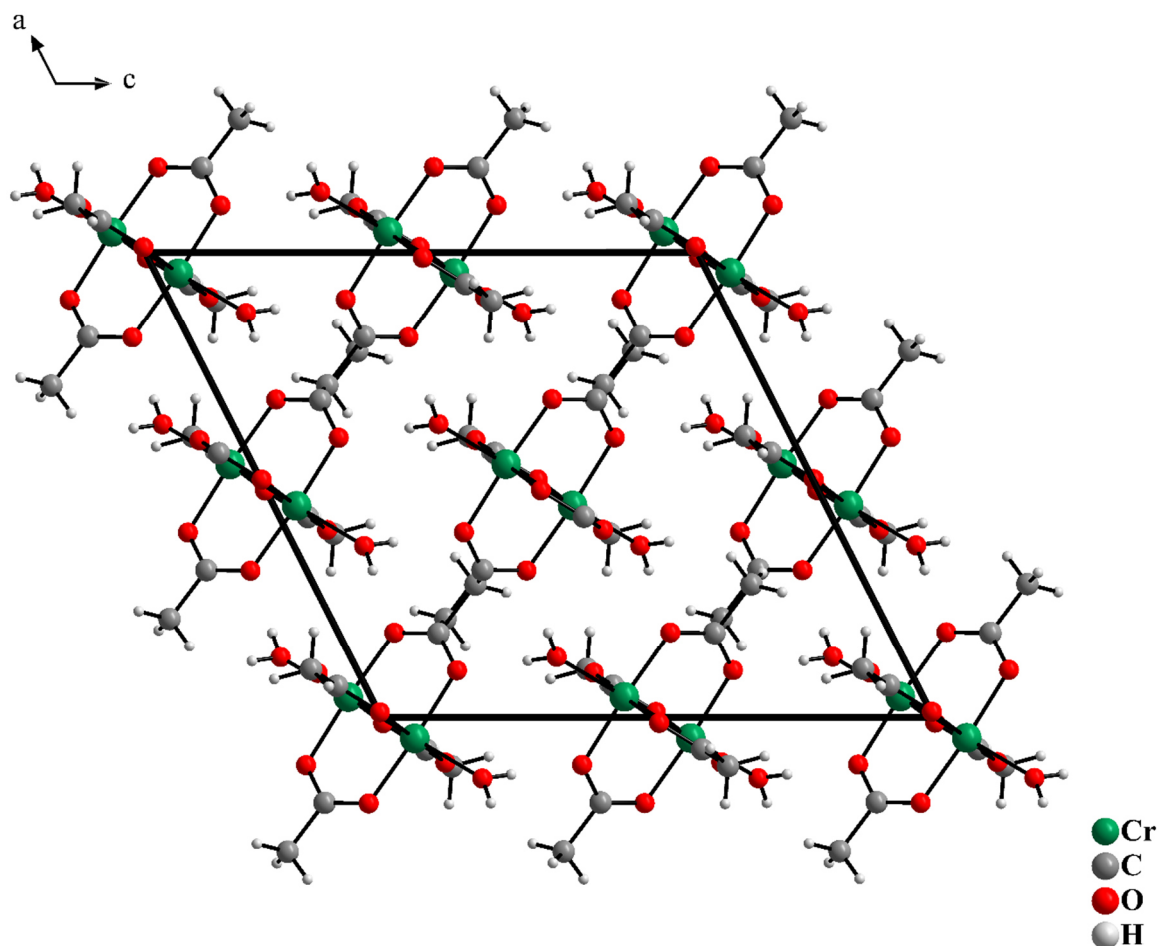


Abb. 5-4: Elementarzelle von Chrom(II)acetat-Dihydrat entlang $[010]$

Entlang der c -Achse ist ebenfalls eine Schichtung zu sehen. Allerdings sind diese Einheiten bei jeder zweiten Schicht verkippt (s. Abb. 5-5).

Die errechneten Lageparameter sowie die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

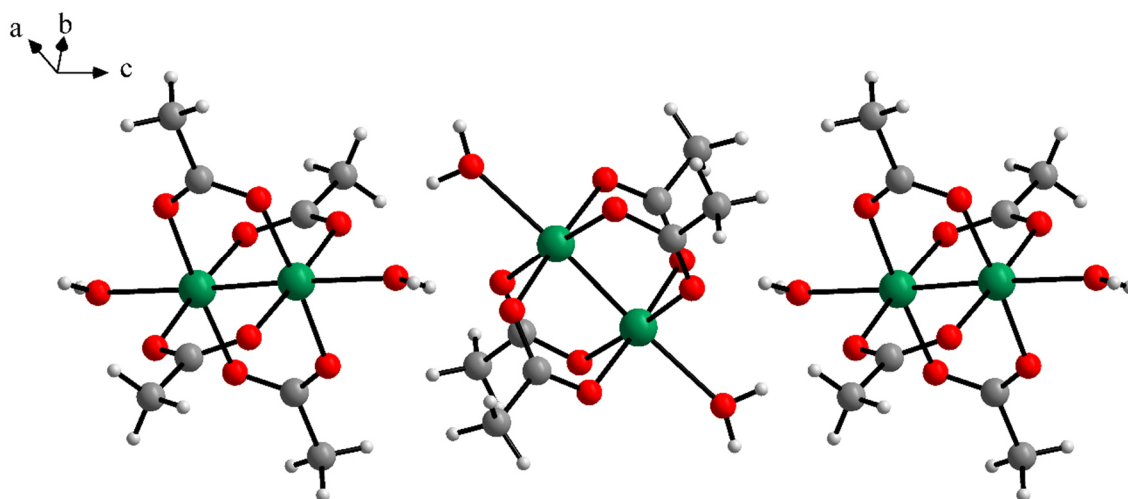


Abb. 5-5: Verkipfung der $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten entlang der c -Achse

Tab. 5-2: Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von Chrom(II)acetat-Dihydrat

Atom	Wyckoff-Symbol	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
Cr	$8f$	0,9561(3)	0,0746(5)	0,0415(3)	0,008(1)
O1	$8f$	1,0104(9)	0,2651(1)	0,0018(9)	0,010(4)
O2	$8f$	1,0943(9)	0,1254(1)	-0,0765(9)	0,016(4)
O3	$8f$	0,8985(8)	-0,0639(1)	-0,1809(8)	0,019(4)
O4	$8f$	0,8141(8)	0,09899(1)	-1,015(9)	0,008(4)
O5	$8f$	0,8717(1)	0,2132(2)	0,1273(9)	0,019(6)
C1	$8f$	1,0720(2)	0,2511(9)	-0,0466(1)	0,009(5)
C2	$8f$	1,1042(1)	0,4068(1)	-0,0847(1)	0,034(5)
C3	$8f$	0,8189(1)	0,0245(2)	-0,1810(1)	0,009(5)
C4	$8f$	0,7154(9)	0,0373(2)	-0,2919(9)	0,023(5)

In der vorliegenden Struktur bildet sich zwischen den beiden Chrom-Atomen mit einem Abstand von 2,357(7) Å eine Vierfachbindung aus. Diese Vierfachbindung ist von vier verbrückenden Acetatgruppen umgeben, deren Sauerstoffatome zu je einem Chrom-Atom koordinieren. An den Chromzentren ist endständig je ein Wassermolekül angelagert (s. Abb. 5-6). Somit ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Anordnung um die einzelnen Chromatome.

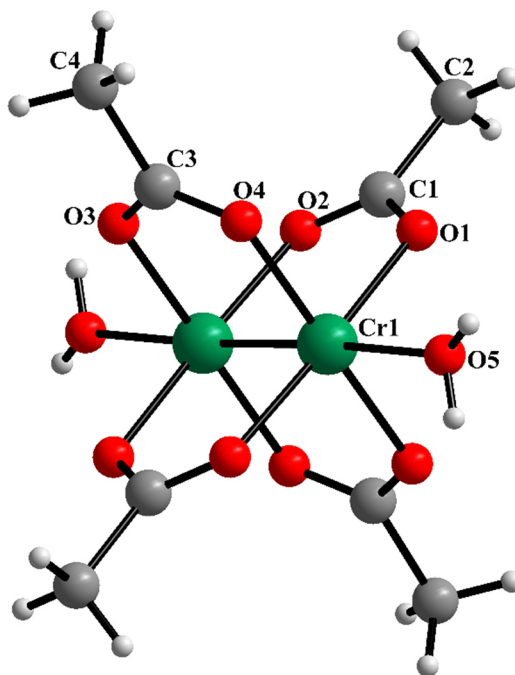


Abb. 5-6: Struktureller Aufbau des Chrom(II)acetat-Dihydrats

Die Cr—O-Abstände zwischen Chrom und den Sauerstoffatomen der Acetatgruppen sind im Bereich von 1,970(14) bis 2,034(9) Å zu finden. Der Cr—O-Abstand zwischen Chrom und dem axialen Sauerstoff liegt bei 2,305(17) Å. Die O—Cr—O-Winkel betragen zwischen 87,5(5) und 92,1(5)° bzw. zwischen 176,3(5) und 177,5(5)° und bilden somit nahezu einen rechten bzw. gestreckten Winkel. Ebenso sind die Winkel zwischen Cr—Cr—O, die im Bereich von 86,6(4) und 89,7(4)° bzw. bei 177,9(4)° liegen, nahezu rechtwinklig bzw. gestreckt. Innerhalb der Acetatgruppen ergeben sich C—O-Abstände zwischen 1,243(22) und 1,298(21) Å sowie C—C—O-Winkel zwischen 113,2(3) und 119,3(17)° und O—C—O-Winkel von 124,3(13) bzw. 126,5(13)°. Die C—C-Atomabstände betragen 1,538(16) bzw. bei 1,573(24) Å. Die berechneten Bindungslängen und -winkel stehen im Einklang mit der berechneten Kristallstruktur von Chrom(II)acetat-Dihydrat^[81] aus den Einkristalldaten von COTTON et al.^[81] und sind der Tabelle 5-3 zu entnehmen.

Tab. 5-3: Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für Chrom(II)acetat-Dihydrat

Atomabstände:		Bindungswinkel:	
Cr - Cr ⁱ	2,357(7)	Cr ⁱ —Cr—O5	177,9(4)
Cr—O1	1,970(14)	Cr ⁱ —Cr—O1	89,7(4)
Cr—O2 ⁱ	1,988(12)	Cr ⁱ —Cr—O2 ⁱ	86,6(4)
Cr—O3 ⁱ	2,027(9)	Cr ⁱ —Cr—O3 ⁱ	89,1(4)
Cr—O4	2,034 (9)	Cr ⁱ —Cr—O4	89,6(4)
Cr—O5	2,305(17)	O1—Cr—O2 ⁱ	176,3(5)
C1—O1	1,277(28)	O1—Cr—O3 ⁱ	90,0(5)
C1—O2	1,243(22)	O1—Cr—O4	87,8(5)
C3—O3	1,298(21)	O1—Cr—O5	92,1(5)
C3—O4	1,272(22)	O2 ⁱ —Cr—O3 ⁱ	90,1(5)
C1—C2	1,573(24)	O2 ⁱ —Cr—O4	92,0(5)
C3—C4	1,538(16)	O2 ⁱ —Cr—O5	91,6(5)
Bindungswinkel:		O3 ⁱ —Cr—O4	177,5(5)
C2—C1—O1	115,6(16)	O3 ⁱ —Cr—O5	89,8(5)
C2—C1—O2	119,3 (14)	O4—Cr—O5	91,6(5)
C4—C3—O3	113,2 (13)	O1—C1—O2	124,3(13)
C4—C3—O4	118,3 (13)	O3—C3—O4	126,5(13)

Symmetrieoperation: i) $-x+2, -y, -z$

Abweichend von der oktaedrischen Umgebung tritt eine Jahn-Teller-Verzerrung auf, bei der der Oktaeder entlang der Cr—Cr-Bindungsachse gestreckt ist (s. Abb. 5-7). In der äquatorialen Ebene liegen die Cr—O_{äq}-Abstände um 2 \AA , währenddessen die axialen Abstände mit Abständen zwischen 2,305(17) \AA für Cr—O5 und 2,357(7) \AA für Cr—Cr um etwa 0,3 \AA größer sind.

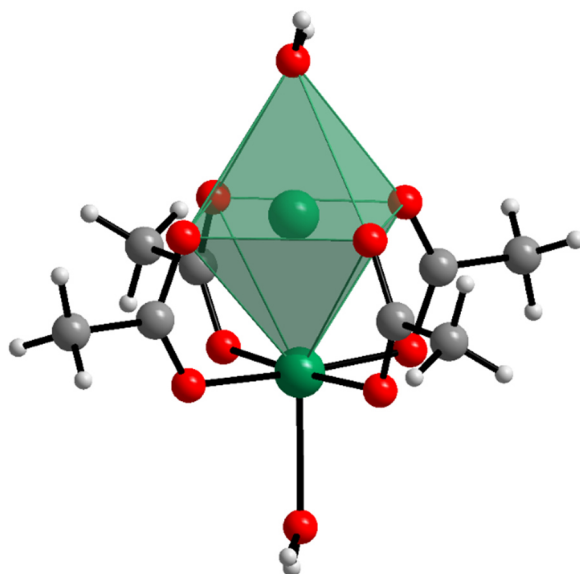


Abb. 5-7: Jahn-Teller-verzernte Koordinationsumgebung des Chroms im Chrom(II)acetat-Dihydrat

5.3 Spektroskopische Charakterisierung

Um Chrom(II)acetat-Dihydrat schwingungsspektroskopisch zu untersuchen, wurden ein IR- und ein Ramanspektrum aufgenommen. Abbildung 5-8 zeigt das IR- und das Ramanspektrum der untersuchten Verbindung. Das aufgenommene Raman-Spektrum deckt sich mit dem von BONGARDT^[10].

Die Zuordnung der Schwingungen, die auf Acetat- bzw. auf Wassermoleküle zurückzuführen sind, erfolgten durch Vergleich der Banden anderer dimeren Metallacetathydrate des Molybdäns, des Kupfers und des Rhodiums^[101,102].

Im Raman- und IR-Spektrum können in einem Wellenzahlenbereich von 3020 bis 2939 cm^{-1} die C–H-Streckschwingungen der Methylgruppe des Acetats zugeordnet werden. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen liegen im Ramanspektrum bei 1460 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} und 1361 cm^{-1} bzw. im IR-Spektrum bei 1451 cm^{-1} und 1354 cm^{-1} . Die asymmetrische Carbonylstreckschwingung liegt im IR-Spektrum bei 1571 cm^{-1} bzw. im Ramanspektrum bei 1536 cm^{-1} . Die symmetrische Carbonylstreckschwingung ist in beiden Spektren um 1420 cm^{-1} zu sehen. Die C–C-Streckschwingung zeigt eine starke Bande bei 946 cm^{-1} im Ramanspektrum. IR-Banden in einem Wellenzahlenbereich von 3484 cm^{-1} bis 3269 cm^{-1} sind Streckschwingung des Hydrats zuzuordnen. Die aufgeführten Schwingungen sowie weitere Schwingungen der Acetatgruppe sind in Tabelle 5-4 aufgelistet.

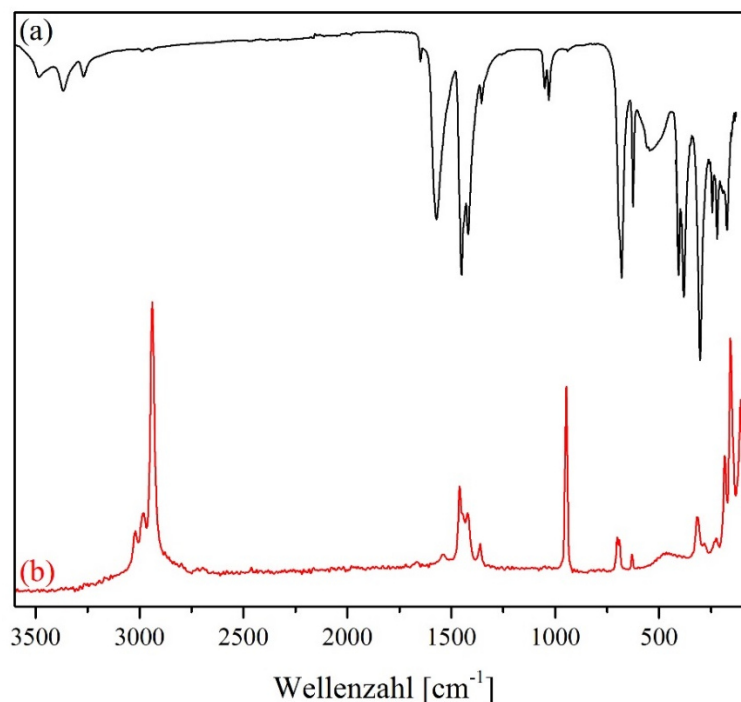


Abb. 5-8: (a) FT-IR- und (b) FT-Raman-Spektrum von Chrom(II)acetat-Dihydrat

Die Cr–O-Streckschwingungen des Chrom(II)acetat-Dihydrats werden in der Literatur mit 407 cm^{-1} und 384 cm^{-1} im IR-Spektrum angegeben^[103] und liegen demnach im aufgenommenen IR-Spektrum bei 406 cm^{-1} und bei 381 cm^{-1} .

In der Literatur werden der Cr–Cr-Valenzschwingung unterschiedliche Banden zugeordnet. Die Zuordnung geht oftmals auf Untersuchungen des Ramanspektrums der Verbindung $\text{Cr}_2(\text{mhp})_4$ zurück, wobei „mhp“ für das Anion 2-Hydroxy-6-Methylpyridin steht. In dieser Verbindung wurde ein geringer Cr–Cr-Abstand von nur $1,889\text{ \AA}$ ermittelt und die Cr–Cr-Streckschwingung der Bande bei 556 cm^{-1} zugeordnet^[104]. Einige Jahre später wurde diese Zuordnung von MANNING und TROGLER in Frage gestellt, der die Cr–Cr-Streckschwingung im $\text{Cr}_2(\text{mhp})_4$ eher bei 340 cm^{-1} vermutete^[105]. Im Chrom(II)acetat-Dihydrat wurde über Elektronenabsorptionsspektroskopie eine schwache Bande bei 150 bis 250 cm^{-1} vorausgesagt^[106]. In einer weiteren Veröffentlichung wurde die Cr–Cr-Streckschwingung der Bande bei 316 cm^{-1} zugeordnet. Hier wurde darauf verwiesen, dass die Bande bei 556 cm^{-1} im $\text{Cr}_2(\text{mhp})_4$ eher eine Ausnahme darstellen würde, da der Cr–Cr-Abstand in dieser Verbindung mit $1,889\text{ \AA}$ sehr gering sei und der Cr–Cr-Abstand im Chrom(II)acetat-Dihydrat mit $2,362\text{ \AA}$ deutlich größer sei^[10].

Weiterhin wurde über dichtefunktionaltheoretische Rechnungen (DFT-Rechnungen) die Cr–Cr-Streckschwingung im Chrom(II)acetat-Dihydrat zu 531 cm^{-1} berechnet und somit der Bande bei 548 cm^{-1} im Ramanspektrum zugeordnet^[107].

Es wurde dabei ein Cr–Cr-Atomabstand von nur 1,835 Å ermittelt. Dies stellt eine deutliche Abweichung zur Röntgenstrukturuntersuchung dar, bei der ein Chrom-Chrom Atomabstand von 2,362 Å ermittelt wurde^[81].

Aufgrund dieser Unstimmigkeiten wurden erneut quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zunächst wurde die Rechnung aus der Literatur nachempfunden und anschließend so optimiert, dass eine bessere Übereinstimmung der Cr–Cr-Bindungslänge zur Kristallstruktur erhalten wurde:

In der oben beschriebenen Literatur wurden dichtefunktionaltheoretische Rechnungen mit dem LANL2DZ (ECP für Cr) bzw. 6-311G** Basissatz und dem B3LYP Dichtefunktional durchgeführt^[107]. Obwohl richtigerweise eine unrestricted DFT (UDFT) Rechnung durchgeführt wurde, um ungepaarte Elektronen der Chrom-Zentren zu berücksichtigen, wurde eine Cr–Cr-Abstand von 1,835 Å erhalten^[107]. Die daraus resultierende Cr–Cr-Streckschwingung wurde zu 531 cm⁻¹ berechnet^[107]. Aufgrund der Kürze der Bindung kann davon ausgegangen werden, dass die berechnete Lage deutlich zu hoch ist. Die Rechnungen wurden daher für Chrom(II)acetat-Dihydrat mit dem vergleichbaren LACV3P/6-311G** Basissatz auf dem B3LYP Funktional wiederholt. Die Cr–Cr-Bindungslänge wurde zu 1,794 Å bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur liegt. Dies korrespondiert mit einer Cr–Cr-Streckschwingung bei 515 cm⁻¹ (unkaliert). Bei diesen Rechnungen wurde die antiferromagnetische Kopplung der beiden Chromzentren nicht berücksichtigt. Daher wurden die Rechnungen mit den korrekten elektronischen Zuständen mit $S=2$ an jedem Chromzentrum und insgesamt $S=0$ bei antiferromagnetischer Kopplung auf dem für die Schwingungsanalyse gut geeigneten gradientenkorrigiertem Funktional BP86 und dem LACVP/6-31G* Basissatz wiederholt. Hierbei wurde ein Cr–Cr-Abstand von 2,260 Å erhalten, was eine erheblich bessere Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur ergibt. Dies korreliert mit einer Cr–Cr-Streckschwingung bei 253 cm⁻¹ (unkaliert).

Die Skalierungsfaktoren zur Korrektur der Anharmonizität sind für das BP86-Funktional dicht an 1, so dass hier keine großen Verschiebungen zu erwarten sind. Bei allen Rechnungen muss jedoch angemerkt werden, dass die axialen Wassermoleküle sich in der molekularen Struktur im Gegensatz zur Kristallstruktur aus ihrer Position bewegt haben. Es wurde daher ein fixierter Cr–Cr–O-Winkel von 180° verwendet, um die Bedingungen im Kristall widerzuspiegeln. Dies hat zur Folge, dass die erhaltenen Energieminima nicht frei von kleinen negativen Frequenzen sind (alle > -40 cm⁻¹). Die Bindungslänge wurde jedoch nicht fixiert sondern frei optimiert. Dennoch kann dies zu kleineren unvorhersehbaren Abweichungen der berechneten Cr–Cr-Schwingung führen.

Die quantenmechanischen Rechnungen führen also zu dem Schluss, dass die Cr–Cr-Schwingung im Ramanspektrum der Bande bei 236 cm⁻¹ oder 274 cm⁻¹ zugeordnet werden kann. Die Cr–Cr-Schwingung ist im IR nicht zu sehen. Aus den durchgeführten DFT-Rechnungen können weitere Banden zugeordnet werden. Die Bande bei 316 cm⁻¹ im Ramanspektrum entspricht einer Cr–O-Defomationschwingung und die Banden bei 292 cm⁻¹ einer Cr–O_{ax}-Streckschwingung. Die Cr–OCO-Streckschwingung kann bei 274 cm⁻¹ oder bei 236 cm⁻¹ zugeordnet werden.

Tab. 5-4: Zuordnung der beobachteten Banden des Chrom(II)acetat-Dihydrats

Beobachtete Frequenz [cm ⁻¹]		Zuordnung der Banden
IR	Raman	
3484 m		$\nu(\text{O-H})$
3367 m		$\nu(\text{O-H})$
3269 m		$\nu(\text{O-H})$
	3020 m	$\nu(\text{C-H})$
2987 vw	2982 m	$\nu(\text{C-H})$
2940 vw	2939 s	$\nu(\text{C-H})$
1648 m	1662 vw	
1571 s	1536 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$
	1460 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1451 s	1446 sh	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1419 s	1421 m	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$
1354 m	1361 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1050 m		CH ₃ -rocking
1031 m		CH ₃ rocking
940 vw	946 s	$\nu(\text{C-C})$
	701 m	$\delta(\text{OCO})$
680 s	691 m	$\delta(\text{OCO})$
625 s	630 m	out-of-plane $\rho_{\text{w}}(\text{COO})$
544 br	474 br	
406 s		$\nu(\text{Cr-O})$
381 s		$\nu(\text{Cr-O})$
	316 m	$\delta(\text{Cr-O})$
303 s		
	292 w	$\nu(\text{H}_2\text{O-Cr})$
	274 sh	$\nu(\text{OCO-Cr})$ od. $\nu(\text{Cr-Cr})$
244 m		
	236 w	$\nu(\text{Cr-Cr})$ od. $\nu(\text{OCO-Cr})$
221 m	225 w	$\tau(\text{CH}_3)$
173 m	184 s	
	157 s	Gitterschwingungen
	107 s	Gitterschwingungen

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad, ν : stretching, δ : bending, τ : torsion

6 $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$

Chrom(II)acetat kann durch Entfernung der endständigen Wassermoleküle aus Chrom(II)acetat-Dihydrat gewonnen werden. Es liegt als feines Pulver vor, welches eine hellbraune Farbe aufweist. Chrom(II)acetat ist wesentlich reaktiver und unbeständiger als das Dihydrat und ist nur in vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff stabil^[93].

Durch langsame Sublimation des pulverförmigen Chrom(II)acetat gelang COTTON et al.^[108] die Züchtung von Einkristallen, wobei die Kristallstruktur mit Hilfe der Einkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden konnte. Chrom(II)acetat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 7,583(3) \text{ \AA}$, $b = 8,688(2) \text{ \AA}$, $c = 5,178(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 111,16(2)^\circ$, $\beta = 95,77(2)^\circ$ und $\gamma = 98,16(2)^\circ$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Bei der Lösung der Kristallstruktur gelang es COTTON nicht, die Lagen der Wasserstoffatome der Methylgruppen zu lokalisieren^[108].

Die von COTTON et al.^[108] berechneten Lagen wurden in das Programm Diamond^[45] eingegeben, um daraus die Elementarzelle entlang $[001]$ darzustellen (s. Abb. 6-1). Die Cr—Cr-Bindungen der $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ -Einheiten liegen wechselseitig auf den Ecken der Elementarzellen bzw. auf den Kantenmitten der c -Achse. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine intermolekularen Wechselwirkungen entlang der a - und b -Richtung auftreten.

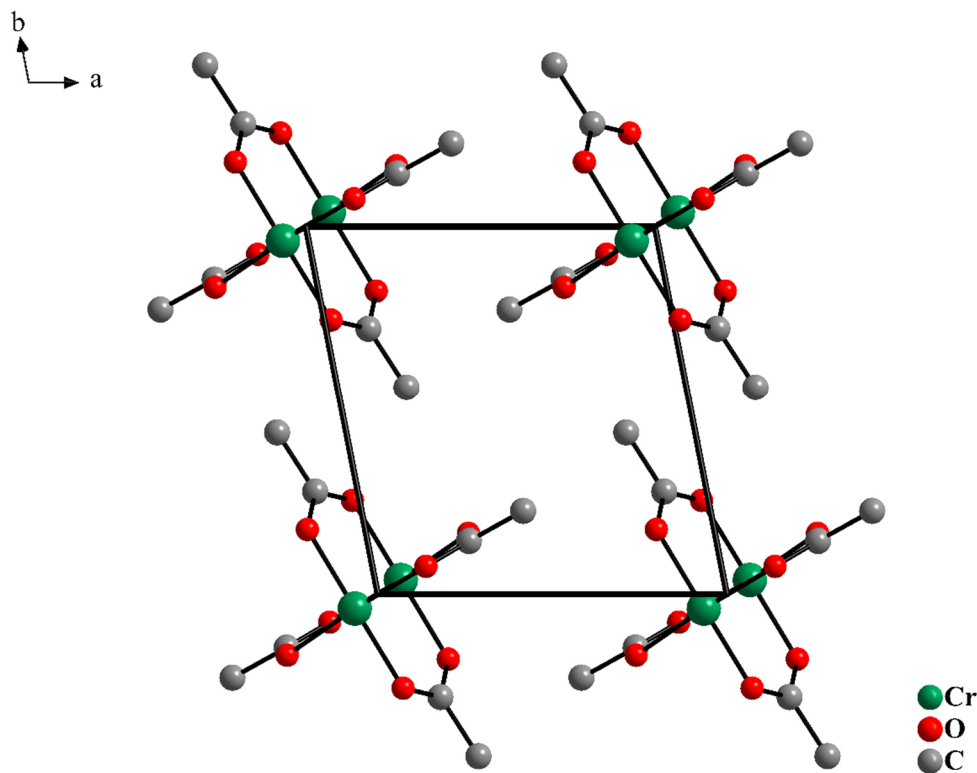


Abb. 6-1: Elementarzelle von Chrom(II)acetat entlang $[001]$

In Abbildung 6-2 ist der Aufbau des Paddlewheel-Moleküls von Chrom(II)acetat gezeigt. Vergleichbar mit der Struktur von Chrom(II)acetat-Dihydrat bildet sich eine Chrom-Chrom-Vierfachbindung aus, die von vier verbrückenden Acetatgruppen umgeben ist. Lediglich die axialen Wassermoleküle entfallen. Im Vergleich zum wasserhaltigen Acetat weist die Vierfachbindung zwischen den Chrom(II)-Ionen der wasserfreien Verbindung mit einem Abstand von 2,288(2) Å (im Vergleich zu 2,357(7) Å im wasserhaltigen Produkt) einen leicht geringeren Abstand auf. Alle weiteren Abstände, die den axialen Vektor nicht betreffen, sind vergleichbar mit denen des wasserhaltigen Chrom(II)acetat-Dihydrats. Die Cr–O-Abstände liegen im Bereich von 1,988(5) bis 2,033(5) Å. Die O–Cr–O-Winkel liegen zwischen 89,5(2) und 90,7(2)° bzw. zwischen 177,6(2) und 178,2(2)° und bilden somit nahezu einen rechten bzw. gestreckten Winkel. Ebenso sind die Winkel zwischen Cr–Cr–O, die im Bereich von 87,7(1) und 89,9(1)° liegen, nahezu rechtwinklig. Innerhalb der Acetatgruppen ergeben sich C–O-Abstände zwischen 1,258(8) und 1,270(8) Å und C–C-Abstände von 1,516(10) und 1,528(9) Å sowie C–C–O-Winkel zwischen 117,7(6) und 120,1(6)° und O–C–O-Winkel von 122,2(6) bzw. 123,9(6)°. Die C–C-Bindungsabstände betragen 1,538(16) bzw. bei 1,573(24) Å. Die genauen Atomabstände sowie Bindungswinkel sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

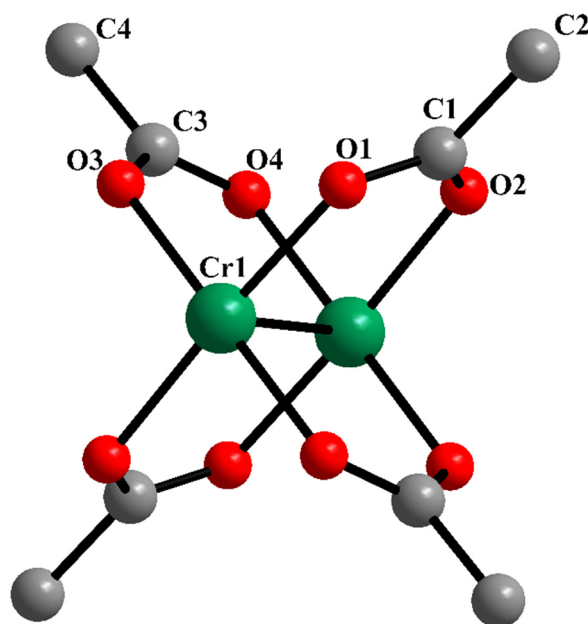


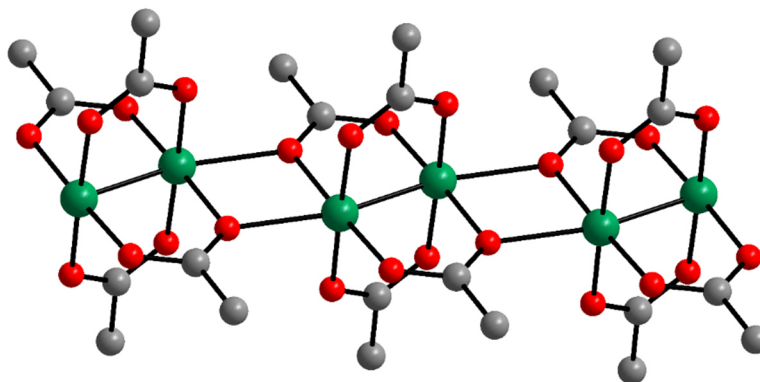
Abb. 6-2: Aufbau des Paddlewheel-Moleküls von Chrom(II)acetat

Tab. 6-1: Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für Chrom(II)acetat

Intramolekulare Abstände:		Intramolekulare Bindungswinkel:	
Cr – Cr ⁱ	2,288(2)	Cr ⁱ – Cr – O1	87,7(1)
Cr – O1	2,033(5)	Cr ⁱ – Cr – O2 ⁱ	89,9(1)
Cr – O2 ⁱ	2,014(5)	Cr ⁱ – Cr – O3	89,2(1)
Cr – O3	1,988(5)	Cr ⁱ – Cr – O4 ⁱ	89,1(2)
Cr – O4 ⁱ	2,007(5)	O1 – Cr – O2 ⁱ	177,6(2)
C1 – O1	1,258(8)	O1 – Cr – O3 ⁱ	90,7(2)
C1 – O2	1,259(8)	O1 – Cr – O4 ⁱ	89,8(2)
C3 – O3	1,270(8)	O2 ⁱ – Cr – O3 ⁱ	89,5(2)
C3 – O4	1,285(8)	O2 ⁱ – Cr – O4	89,9(2)
C1 – C2	1,528(9)	O3 ⁱ – Cr – O4	178,2(2)
C3 – C4	1,516(10)	C2 – C1 – O1	120,1(6)
Intermolekularer Abstand:		C2 – C1 – O2	117,7(6)
Cr – O1 ⁱⁱ	2,327(4)	C4 – C3 – O3	118,1(6)
Intermolekularer Bindungswinkel:		C4 – C3 – O4	118,0(6)
Cr ⁱ – Cr – O5 ⁱⁱ	164,6(1)	O1 – C1 – O2	122,2(6)
		O3 – C3 – O4	123,9(6)

Symmetrieoperation: i) $-x+2, -y+2, -z+1$; ii) $-x+2, -y+2, -z+2$

Entlang der *c*-Achse bilden sich Ketten aus, bei denen die Chrom(II)-Ionen axial zu einem Sauerstoff der Acetatgruppe eines benachbarten Chrom(II)acetats koordinieren (s. Abb. 6-3). Der Cr–O-Abstand zwischen Chrom und dem axialen Sauerstoff beträgt 2,327(4) Å und ist im Vergleich zu dem im Chrom(II)acetat-Dihydrat mit einem Abstand von 2,305(17) Å etwas größer. Es ergibt sich intermolekular ein Cr–Cr–O-Winkel von 164,6(1)°, der im Vergleich zum Chrom(II)acetat-Dihydrat nun nicht mehr nahezu gestreckt ist.

Abb. 6-3: Verknüpfungsmuster der Paddlewheel-Einheiten entlang der *c*-Achse im Chrom(II)acetat

Die Schwingungsbanden aus IR- und Raman-Messungen wurden in der Literatur bisher noch nicht vollständig zugeordnet. In diesem Kapitel werden nachfolgend die Darstellung, röntgenografische Untersuchungen, sowie die Zuordnung der Schwingungsbanden des Chrom(II)acetats aus IR- und Ramanmessungen vorgestellt.

6.1 Darstellung

Die Darstellung des Chrom(II)acetats erfolgt über Dehydratisierung des wasserhaltigen Chrom(II)acetat-Dihydrats. In der Literatur sind dabei verschiedene Entwässerungsmöglichkeiten beschrieben. Allein OCONE und BLOCK^[93] beschrieben drei verschiedene Wege das Chrom(II)acetat-Dihydrat zu entwässern. Die ersten beiden Möglichkeiten wären das Trocknen bei 75 °C für 135 Minuten bzw. bei 125 °C für 15 Minuten. Weiterhin wurde auch ein Vakuum angelegt und dabei Chrom(II)acetat-Dihydrat für 28 Stunden auf 50 °C erwärmt. KING und GARNER^[109] trockneten das wasserhaltige Chrom(II)acetat-Dihydrat, indem sie es für sechs Stunden bei 100 °C unter Vakuum erwärmten.

Zunächst wurde der Versuch unternommen, das Chrom(II)acetat-Dihydrat bei 100 °C im Vakuum zu trocknen. Dabei war allerdings auf Grund einer Farbänderung zu einem blaugrüngräulichen Produkt eine Zersetzung des zuvor braunen wasserfreien Chrom(II)acetats zu beobachten. Nachdem dieser Entwässerungsversuch unter Vakuum misslang, wurde das Chrom(II)acetat-Dihydrat unter Argonstrom bei 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Der erhaltene Feststoff wies eine mittelbraune Farbe auf und wurde anschließend zur Probenvorbereitung in eine mit Argon gefüllte Handschuhbox eingeschleust, in der er unbegrenzt haltbar war.

6.2 Röntgenografische Charakterisierung

Zur Überprüfung der Reinheit des dargestellten wasserfreien Chrom(II)acetats wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Zusätzlich wurde aus den Daten der Einkristalluntersuchung von COTTON et al.^[108] ein Röntgenpulver berechnet. Die erhaltenen Reflexe wurden in Abbildung 6-4 dem gemessenen Röntgenbeugungsdiagramm gegenübergestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Reflexlagen übereinstimmen und somit das Chrom(II)acetat phasenrein erhalten wurde.

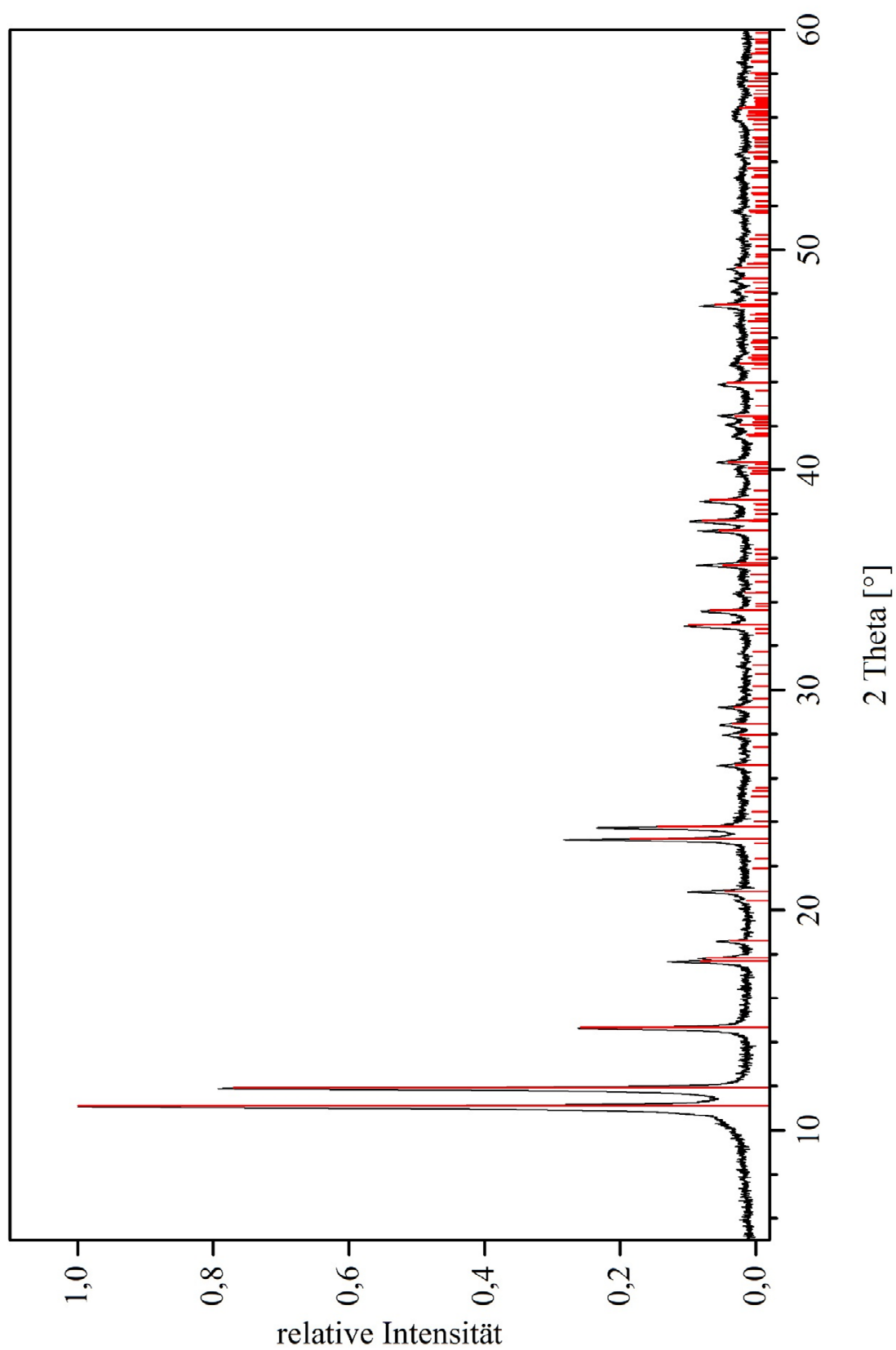


Abb. 6-4: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm von Chrom(II)acetat

6.3 Spektroskopische Charakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung wurden vom Chrom(II)acetat sowohl ein IR- als auch ein Ramanspektrum aufgenommen. Die Zuordnung erfolgte über Analogien zu den Schwingungsbanden im Chrom(II)acetat-Dihydrat (s. Kapitel 5.3).

In Abbildung 6-5 ist das FT-MIR-Spektrum vom wasserfreien Chrom(II)acetat dem Spektrum des Dihydrats gegenübergestellt. Erwartungsgemäß treten beim wasserfreien Produkt keine O–H-Streckschwingungen im Bereich von 3500 bis 3200 cm⁻¹ auf. Dies spricht dafür, dass das wasserfreie Chrom(II)-acetat vorliegt.

Alle weiteren Banden des wasserfreien Chrom(II)acetats im IR-Spektrum entsprechen den Banden des Chrom(II)acetat-Dihydrats. Es treten lediglich Verschiebungen um wenige Wellenzahlen auf. Die C–H-Streckschwingungen der Methylgruppe des Acetats treten bei 2981 und 2935 cm⁻¹ auf. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen liegen bei 1447 cm⁻¹ und 1351 cm⁻¹. Die Carbonylstreckschwingung ist den Banden bei 1560 cm⁻¹ und 1413 cm⁻¹ zuzuordnen. Die C–C-Streckschwingung zeigt eine schwache Bande bei 943 cm⁻¹. Die starke Bande bei 415 cm⁻¹ ist auf eine Cr–O-Streckschwingung zurückzuführen. Die aufgeführten Schwingungen sowie weitere Schwingungen sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

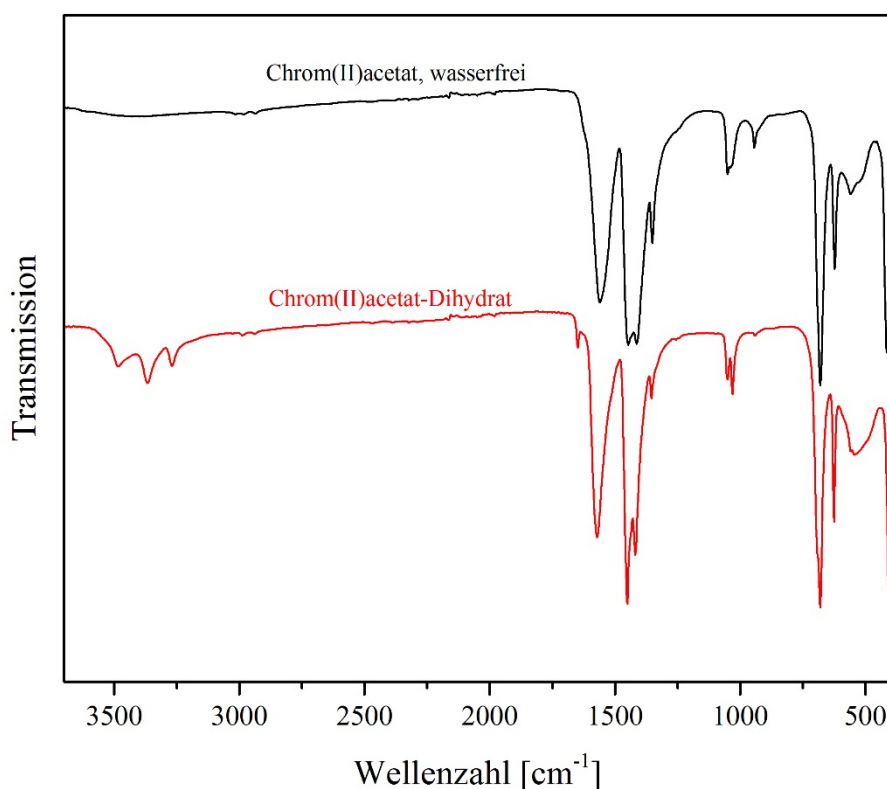


Abb. 6-5: FT-MIR-Spektrum von Chrom(II)acetat und Chrom(II)acetat-Dihydrat

Tab. 6-2: Zuordnung der beobachteten Banden des Chrom(II)acetats

Beobachtete Frequenz [cm ⁻¹]		Zuordnung der Banden
IR	Raman	
	3022 m	ν (C–H)
2981 vw	2983 m	ν (C–H)
2935 vw	2940 s	ν (C–H)
	2796 w	
	2695 w	
1560 s	1536 m	ν_{as} (C–O)
	1459 m	δ_{as} (CH ₃)
1447 s		δ_{as} (CH ₃)
1413 s	1420 m	ν_s (C–O)
1351 m	1361 m	δ_s (CH ₃)
1050 m	1056 w	CH ₃ -rocking
1035 m		CH ₃ rocking
943 w	946 s	ν (C–C)
680 s	696 m	δ (OCO)
622 s	630 m	out-of-plane ρ_w (COO)
560 w		
517 br	448 br	
415 s		ν (Cr–O)
	317 m	δ (Cr–O)
	282 sh	ν (OCO–Cr) od. ν (Cr–Cr)
	239 sh	ν (Cr–Cr) od. ν (OCO–Cr)
	225 w	τ (CH ₃)
	183 s	
	157 s	Gitterschwingungen
	107 s	Gitterschwingungen

s: strong, m: medium, w: weak, v: very, sh: shoulder, br: broad, ν : stretching, δ : bending, τ : torsion

In Abbildung 6-6 ist das FT-Raman-Spektrum des wasserfreien Chrom(II)acetats dem Spektrum von Chrom(II)acetat-Dihydrat gegenübergestellt. Die Valenzschwingungen von O–H-Gruppen sind in der Ramanspektroskopie nur schwach aktiv^[52]. Die Spektren sollten sich zwischen dem wasserhaltigen und wasserfreien Produkt also nicht merklich unterscheiden. Diese Annahme spiegelt sich auch in den erhaltenen Spektren wieder. Es treten lediglich Verschiebungen um wenige Wellenzahlen auf. Die Banden für das Acetat-Ion können in Analogie zum Chrom(II)acetat-Dihydrat zugeordnet werden (s. Tab. 6-2). Die C-H-Streckschwingungen können den Banden zwischen 3022 und 2940 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die dazugehörigen Deformationsschwingungen sind bei 1459 cm⁻¹ und 1361 cm⁻¹ zu finden. Die asymmetrische und symmetrische Carbonylstreckschwingung liegt bei 1536 cm⁻¹ bzw. 1420 cm⁻¹. Die C–C-Streckschwingung zeigt eine starke Bande bei 946 cm⁻¹.

Die Cr–Cr-Schwingung zeigt eine Schulter bei 239 cm⁻¹ oder 282 cm⁻¹. Die Schwingungsbande bei 317 cm⁻¹ entspricht einer Cr–O-Defomationschwingung. Die Cr–OCO-Streckschwingung kann bei 282 cm⁻¹ oder bei 239 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die genaue Zuordnung der Schwingungsbanden des Ramanspektrums vom Chrom(II)acetat befindet sich in Tabelle 6-2.

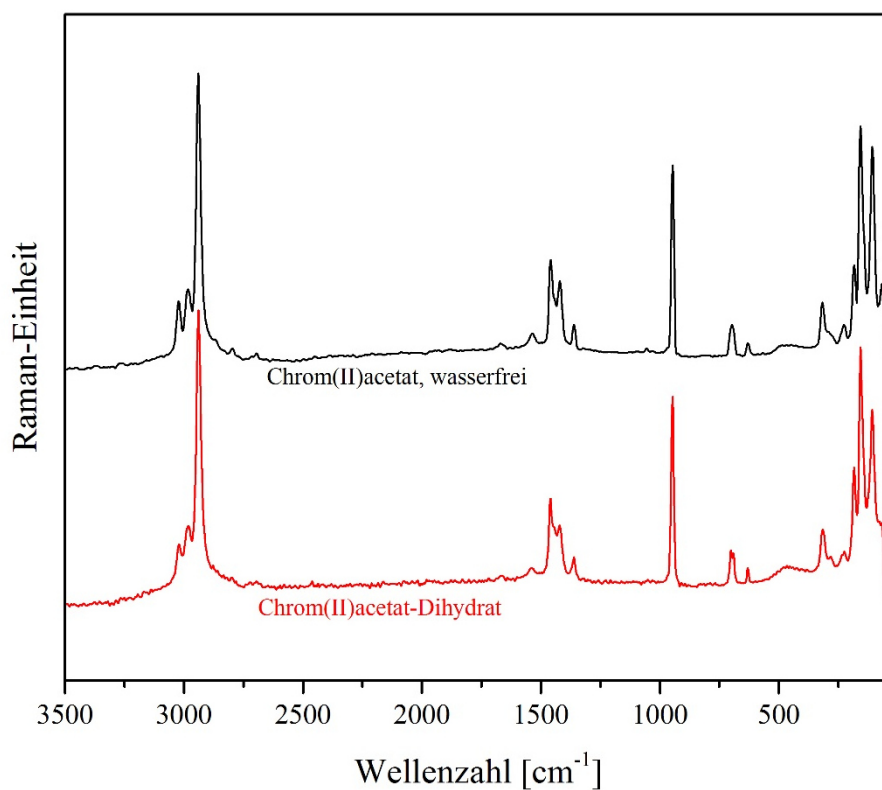


Abb. 6-6: FT-Raman-Spektrum von Chrom(II)acetat und Chrom(II)acetat-Dihydrat

7 $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Rubidiumdiaquatetrakis(μ -carbonato)dichromat(II)-Oktahydrat mit der Summenformel $\text{Rb}_4[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde 2007 durch BONGARDT^[10] mittels Einkristalluntersuchungen strukturell aufgeklärt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese einer Verbindung mit der Summenformel $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, die ebenfalls eine Rubidiumdiaquatetrakis(μ -carbonato)dichromat(II)-Einheit enthält. Diese wurde mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie untersucht und soll nachfolgend vorgestellt werden.

7.1 Darstellung und röntgenografische Untersuchung

Zur Darstellung von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden 1,3 mmol Chrom(II)acetat-Dihydrat in 20 mL entgastem Wasser suspendiert und mit einer Rubidiumcarbonatlösung, bei der 8 mmol Rubidiumcarbonat in 20 mL entgastem Wasser gelöst wurden, versetzt. Während der Zugabe verfärbte sich die Suspension von dunkelrot zu braun. Anschließend wurde solange Kohlenstoffdioxid eingeleitet, bis der pH-Wert auf 9 herabgesenkt wurde. Dabei bildete sich ein hellbrauner Feststoff, der anschließend unter Inertbedingungen abfiltriert wurde (s. Abb. 7-1).



Abb. 7-1: Filtration des $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Aus dem Filtrat fielen nach wenigen Tagen Kristalle aus, aus denen ein geeigneter Einkristall unter einem Polarisationsmikroskop selektiert wurde. Dieser wurde in perfluoriertem Öl von der anhaftenden Lösung befreit und anschließend am Einkristalldiffraktometer vermessen. Eine Mikroskopaufnahme des isolierten Einkristalls befindet sich in Abbildung 7-2.

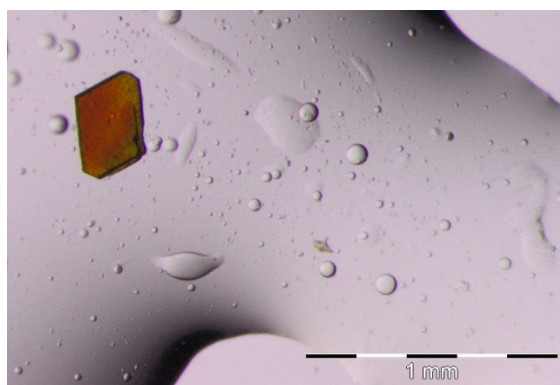


Abb. 7-2: Mikroskopaufnahme des Einkristalls von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Die Strukturlösung dieser Verbindung gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 7,067(2) \text{ \AA}$, $b = 7,642(2) \text{ \AA}$, $c = 10,942(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101,45(2)^\circ$, $\beta = 102,87(3)^\circ$, $\gamma = 113,69(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 499,3(3) \text{ \AA}^3$.

Es wurde eine weitere Zelle mit doppeltem Kristallvolumen ($V_{EZ} = 998,2(5) \text{ \AA}^3$) und gleicher Raumgruppe ermittelt. Zu dieser Superzelle könnte ein Zusammenhang bestehen. Bei Berechnung der Kristallstruktur dieser größeren Zelle zeigten sich schlechtere Fehlerwerte, weswegen die nachfolgend vorgestellte Rechnung auf die kleinere Zelle mit der Hälfte des Volumens $V_{EZ} = 499,3(3) \text{ \AA}^3$ basiert. Die strukturelevanten Daten befinden sich in Tabelle 7-1.

Tab. 7-1: Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Summenformel	C ₄ H ₂₀ Cr ₃ O ₂₂ Rb ₂
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
<i>Z</i>	1
<i>a</i> [Å]	7,067(2)
<i>b</i> [Å]	7,642(2)
<i>c</i> [Å]	10,942(3)
α [°]	101,45(2)
β [°]	102,87(3)
γ [°]	113,69(2)
Zellvolumen [Å ³]	499,3(3)
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	2,418
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	6,55
<i>F</i> (000)	346
<i>T</i> [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,34 x 0,29 x 0,04
$\Theta_{\min, \max}$ [°]	2,02 – 25,68
<i>h</i> _{min} , <i>h</i> _{max} ; <i>k</i> _{min} , <i>k</i> _{max} ; <i>l</i> _{min} , <i>l</i> _{max}	-8, 8; -8, 9; -13, 13
gemessene Reflexe	3839
symmetrieunabhängige Reflexe	1800
<i>R</i> _{int}	0,0923
Daten/Parameter	1800 / 151
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0630 / 0,1611
<i>R</i> _I / <i>wR</i> ₂ -Werte (alle Daten)	0,0769 / 0,1737
GooF (<i>F</i> ²)	0,977
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1,07 / -0,945

Zunächst wurden die Schweratomlagen des Chroms und des Rubidiums nach PATTERSON^[33] mit Hilfe des Programms SHELXS^[37] lokalisiert. Anschließend wurden die Lagen aller weiteren Atome mit Hilfe des Programms SHELXL^[39] ermittelt. Die Sauerstoffe O8, O10 und O11, die auf Wassermoleküle zurückzuführen sind, zeigen sehr große Auslenkungsparameter *U*_{eq} (s. Tab. 7-2). Die daraus resultierenden Schwingungsellipsoide sind nach anisotroper

Verfeinerung besonders entlang der *a*- und *b*-Achse sehr groß (s. Tab. 7-3), was für eine Fehlordnung dieser Sauerstoffe sprechen könnte. Dieses ist ein Indiz dafür, dass der Kristall eine geringe Güte aufweist. Es konnten für die meisten Wassermoleküle, sowohl durch direkte Zuordnung als auch durch Fixierung, keine zufriedenstellenden H-Atomlagen lokalisiert werden. Eine Ausnahme davon stellen die endständigen Wassermoleküle der Paddlewheel-Einheit dar, bei denen Wasserstoffe gefunden wurden. Lage- sowie Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

Tab. 7-2: Lageparameter [*Å*] und Auslenkungsparameter *Ueq* [*Å*²] für Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Atom	Wyckoff-Symbol	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Ueq</i>
Rb1	2 <i>i</i>	0,1340(1)	-0,4955(1)	0,3234(1)	0,0406(4)
Cr1	2 <i>i</i>	0,1165(2)	-0,0569(2)	0,5374(1)	0,0251(4)
Cr2	1 <i>a</i>	0	0	0	0,0482(6)
O1	2 <i>i</i>	0,3595(8)	0,2295(8)	0,6306(5)	0,0308(12)
O2	2 <i>i</i>	-0,1256(8)	-0,3448(7)	0,4488(5)	0,0288(11)
O3	2 <i>i</i>	0,4565(10)	0,5554(9)	0,6949(7)	0,0540(19)
O4	2 <i>i</i>	0,1915(8)	-0,0673(8)	0,3681(5)	0,0277(11)
O5	2 <i>i</i>	0,0417(9)	-0,0489(8)	0,7049(5)	0,0320(12)
O6	2 <i>i</i>	0,1337(10)	-0,0397(11)	0,1676(6)	0,0448(15)
O7	2 <i>i</i>	0,2338(16)	0,2963(13)	0,0721(8)	0,0700(20)
O8	2 <i>i</i>	-0,2460(30)	0,1240(40)	0,0844(14)	0,1680(80)
O9	2 <i>i</i>	0,3627(12)	-0,1750(11)	0,5946(7)	0,0366(15)
O10	2 <i>i</i>	0,2310(20)	-0,4850(20)	-0,0970(13)	0,1160(40)
O11	2 <i>i</i>	0,3880(20)	-0,2270(30)	0,1358(7)	0,1450(70)
C1	2 <i>i</i>	0,3165(12)	0,3777(10)	0,6253(8)	0,0295(15)
C2	2 <i>i</i>	0,0940(12)	-0,0813(11)	0,2783(7)	0,0296(15)
H9A	2 <i>i</i>	0,380(20)	-0,262(19)	0,638(13)	0,07(4)
H9B	2 <i>i</i>	0,455(13)	-0,120(11)	0,611(4)	0,00(2)

Tab. 7-3: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^3] für Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb1	0,045(1)	0,038(1)	0,041(1)	0,011(1)	0,014(1)	0,023(1)
Cr1	0,024(1)	0,027(1)	0,023(1)	0,008(1)	0,006(1)	0,011(1)
Cr2	0,034(1)	0,082(2)	0,032(1)	0,029(1)	0,010(1)	0,026(1)
O1	0,023(2)	0,029(2)	0,031(3)	0,005(2)	-0,003(2)	0,012(2)
O2	0,024(2)	0,024(2)	0,032(3)	0,007(2)	0,001(2)	0,010(2)
O3	0,038(3)	0,025(3)	0,070(5)	0,001(3)	-0,013(3)	0,011(3)
O4	0,030(3)	0,034(3)	0,021(2)	0,009(2)	0,007(2)	0,017(2)
O5	0,032(3)	0,041(3)	0,028(3)	0,011(2)	0,009(2)	0,021(2)
O6	0,043(3)	0,072(4)	0,030(3)	0,021(3)	0,014(3)	0,034(3)
O7	0,096(6)	0,073(5)	0,048(4)	0,031(4)	0,018(4)	0,043(5)
O8	0,142(13)	0,320(30)	0,087(9)	0,087(13)	0,032(9)	0,144(17)
O9	0,023(3)	0,037(3)	0,046(3)	0,018(3)	0,006(2)	0,012(3)
O10	0,109(9)	0,122(10)	0,092(8)	0,027(8)	0,026(8)	0,0410(8)
O11	0,180(12)	0,279(17)	0,022(4)	-0,009(6)	-0,008(5)	0,200(13)
C1	0,027(3)	0,023(3)	0,031(4)	0,011(3)	0,007(3)	0,005(3)
C2	0,030(4)	0,032(4)	0,025(3)	0,006(3)	0,009(3)	0,015(3)

7.2 Strukturbeschreibung

Die Titelverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Abbildung 7-3 ist die Elementarzelle in a -Richtung dargestellt.

Die Struktur besteht unter anderem aus einer zweikernigen Diaquatetrakis(μ -carbonato)-dichromat(II)-Einheit [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻, die einen typischen Paddlewheel-Aufbau zeigt (s. Kapitel 4.1). Die Chrom-Chrom-Bindung wird über vier Carbonate verbrückt. Zwei gegenüberliegende Carbonatgruppen verbrücken die Paddlewheel-Einheiten mit weiteren einkernigen Tetraaquadicarbonatochromat(II)-Einheiten [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻, wodurch sich Ketten aus abwechselnden einkernigen und zweikernigen Cr²⁺-Einheiten entlang der c -Achse bilden. Diese Ketten wechseln sich entlang der b -Achse mit Schichten bestehend aus Rubidiumkationen und Wassermolekülen ab.

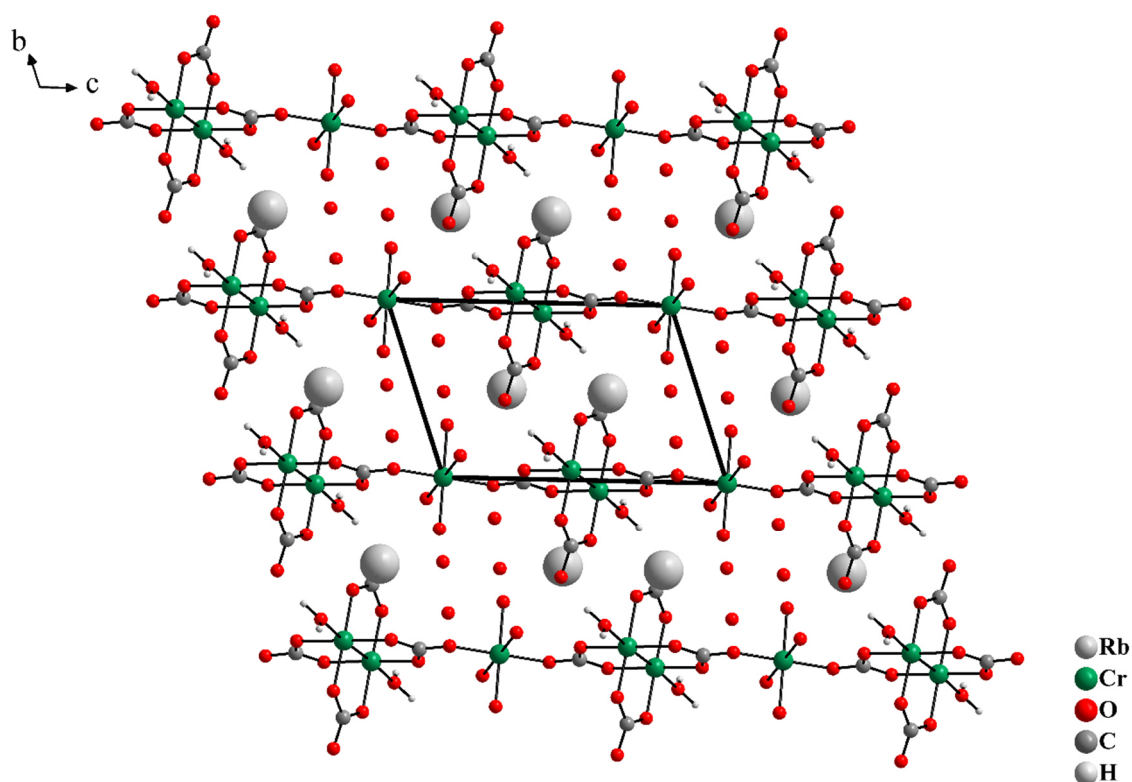


Abb. 7-3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O entlang [100]

Die zweikernige [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Einheit (s. Abb. 7-4) besitzt ein Inversionszentrum zwischen den beiden Chrom-Atomen und ist so aufgebaut, dass sich zwischen den beiden Chromatomen eine Vierfachbindung mit einem Abstand von 2,230(1) Å ausbildet. Um diese Vierfachbindung herum ordnen sich schaufelradförmig vier verbrückende Carbonatgruppen an, von denen zwei Sauerstoffatome zu je einem Chrom-Atom koordinieren. In axialer Position befindet sich ein endständiges Wassermolekül.

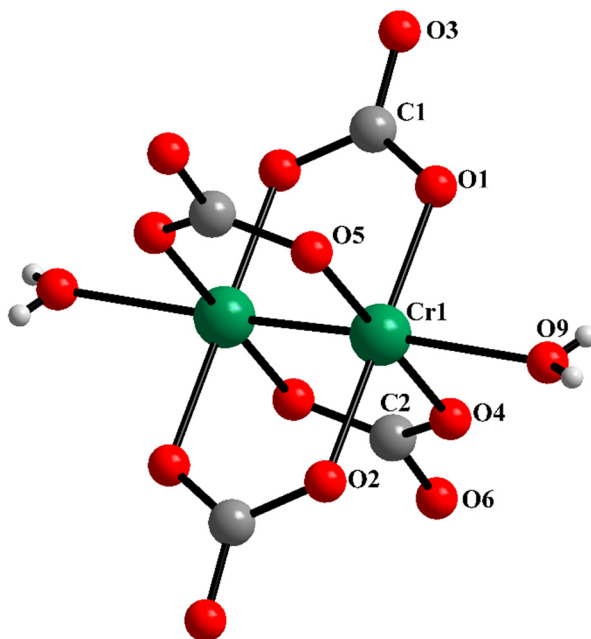


Abb. 7-4: Koordination der zweikernigen [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Einheit in Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Im [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Fragment liegen die Cr—O-Abstände zwischen Chrom und den Sauerstoffatomen der Carbonatgruppen zwischen 2,014(1) und 2,032(1) Å. Der Cr—O-Abstand zwischen Chrom und dem axialen Sauerstoff beträgt 2,288(1) Å. Die O—Cr—O-Winkel liegen zwischen 85,02(1) und 94,70(2)° bzw. bei 178,50(3) und 179,40(2)° und bilden somit nahezu einen rechten bzw. gestreckten Winkel. Ebenso sind die Winkel zwischen Cr—Cr—O, die im Bereich von 89,25(2) und 91,04(2)° bzw. bei 174,26(2)° liegen, nahezu rechtwinklig bzw. gestreckt. Es ergeben sich somit typische Atomabstände und Bindungswinkel für zweikernige Cr²⁺-Komplexe^[1]. Der direkte Vergleich zur [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Einheit im Rubidiumdiaquatetracarboxatodichromat(II)-Oktahydrat von BONGARDT, bei der ein Cr—Cr-Abstand von 2,247 Å, Cr—O-Abstände zwischen 2,017 und 2,029 Å und ein Cr—O_{ax}-Abstand von 2,312 Å ermittelt wurde, zeigt ähnliche Atomabstände^[10].

In den Carbonatgruppen ergeben sich C–O-Abstände zwischen 1,255(1) und 1,304(1) Å sowie O–C–O-Winkel von 119,03(3) und 121,67(3)°, die im zu erwartenden Bereich liegen^[10]. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel der [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Einheit sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

Tab. 7-4: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für die [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻- und die [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit im Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

[Cr ₂ (CO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ⁴⁻ -Einheit:			
Cr1 – Cr ⁱ	2,230(1)	C1 – O1	1,294(1)
Cr1 – O1	2,022(1)	C1 – O2 ⁱ	1,304(1)
Cr1 – O2	2,024(1)	C1 – O3	1,255(1)
Cr1 – O4	2,032(1)	C2 – O4	1,278(1)
Cr1 – O5	2,014(1)	C2 – O5 ⁱ	1,286(1)
Cr1 – O9	2,288(1)	C2 – O6	1,296(1)
Cr1 ⁱ – Cr1 – O9	174,26(2)	O1 – Cr1 – O2	178,50(3)
Cr1 ⁱ – Cr1 – O1	90,57(2)	O1 – Cr1 – O4	92,16(2)
Cr1 ⁱ – Cr1 – O2	90,21(2)	O1 – Cr1 – O5	88,21(2)
Cr1 ⁱ – Cr1 – O4	89,25(2)	O1 – Cr1 – O9	89,75(2)
Cr1 ⁱ – Cr1 – O5	91,04(2)	O2 – Cr1 – O4	89,13(2)
O1 – C1 – O2 ⁱ	120,74(3)	O2 – Cr1 – O5	90,50(2)
O1 – C1 – O3	120,20(4)	O2 – Cr1 – O9	89,59(2)
O2 ⁱ – C1 – O3	119,03(3)	O4 – Cr1 – O5	179,54(2)
O4 – C2 – O5 ⁱ	121,67(3)	O4 – Cr1 – O9	85,02(1)
O4 – C2 – O6	118,15(3)	O5 – Cr1 – O9	94,70(2)
O5 ⁱ – C2 – O6	120,16(3)		
[Cr(CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁻ -Einheit:			
Cr2 – O6	2,007(2)	Cr2 – O8	2,545(2)
Cr2 – O7	2,045(1)		
O6 – Cr2 – O7	89,37(2)	O7 – Cr2 – O8	86,06(2)
O6 – Cr2 – O8	96,55(2)		

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z+1

Die oben beschriebene [Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂]⁴⁻-Einheit ist über eine Carbonatgruppe mit einer einkernigen [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit verknüpft. Das Cr2-Atom wird insgesamt von vier Wassermolekülen und zwei Carbonatgruppen koordiniert (s. Abb. 7-5).

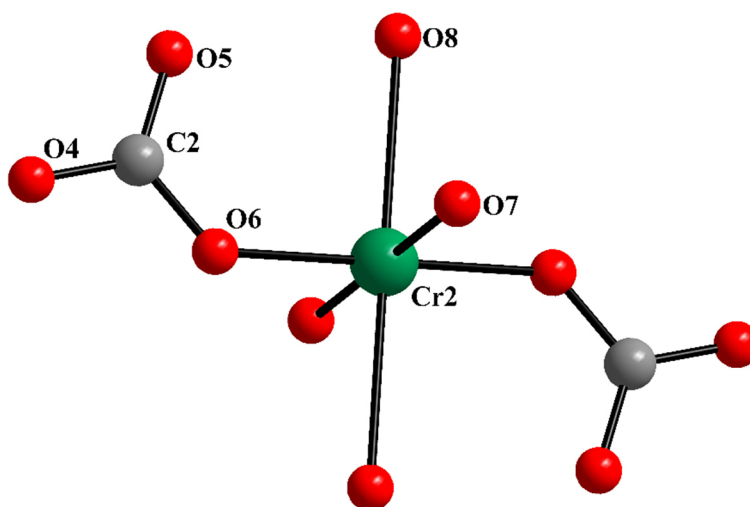


Abb. 7-5: Koordination der einkernigen [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit in Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Mit einer d⁴-Elektronenkonfiguration am Cr²⁺ bildet sich dabei ein Jahn-Teller-verzerrter Oktaeder aus (s. Abb. 7-6). Es ergeben sich zwei kürzere äquatoriale Cr2—O_{äq}-Atomabstände von 2,007(2) Å zum Carbonat (O6) bzw. von 2,045(1) Å zu einem Wassermolekül (O7) und ein längerer axialer Cr2—O_{8ax}-Abstand von 2,545(2) Å zu einem weiteren Wassermolekül. Die O—Cr—O-Winkel liegen im Bereich von 86,06(2)° und 96,55(2)° und sind damit nahezu rechtwinklig. Atomabstände und Bindungswinkel der [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Die ermittelten äquatorialen Cr2—O_{äq}-Abstände stehen im Einklang mit literaturbekannten Werten für diverse Jahn-Teller-verzerrte Cr²⁺-Komplexe. So wurden mit Hilfe von Einkristalluntersuchungen am Diammoniumhexaaquachromat(II)-sulfat^[110], (NH₄)₂[Cr(H₂O)₆](SO₄)₂, Cr—O_{äq}-Abstände von 2,057 Å bzw. 2,122 Å, beim Chrom(II)sulfat-Trihydrat^[111] (CrSO₄ · 3 H₂O) und beim Chrom(II)sulfat-Pentahydrat^[112] (CrSO₄ · 5 H₂O) Cr—O_{äq}-Abstände zwischen 2,030 bis 2,055 Å ermittelt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Cr2—O_{äq}-Abstände der [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit sind etwas kürzer, liegen aber in der gleichen Größenordnung.

In den zuvor betrachteten Cr²⁺-Komplexen aus der Literatur wurden axiale Cr—O_{ax}-Abstände von 2,327 Å beim Diammoniumhexaaquachromat(II)sulfat^[110] und Cr—O_{ax}-Abstände von 2,421 bis 2,469 Å beim Chrom(II)sulfat-Trihydrat^[111] und beim Chrom(II)sulfat-Pentahydrat^[112] ermittelt. Die in der [Cr(CO₃)₂(H₂O)₄]²⁻-Einheit berechneten axialen Cr2—O_{ax}-Abstände sind mit 2,545(2) Å um etwa 0,1 Å größer. Allerdings wurden über EXAFS-

Untersuchungen (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) beim Chrom(II)sulfat-Pentahydrat^[113] äquatoriale Cr—O_{äq}-Abstände von 2,0 Å und axiale Cr—O_{ax}-Abstände von 2,5 Å gemessen, wodurch die in dieser Arbeit ermittelten Abstände durchaus im Einklang mit der Literatur stehen.

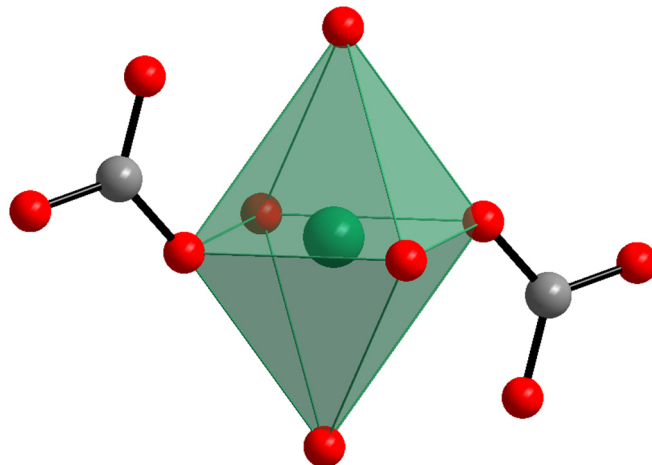


Abb. 7-6: Jahn-Teller-verzerrter Koordinationspolyeder der $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Einheit

Rubidium wird von insgesamt 10+1 Sauerstoffatomen umgeben. Die Rb—O-Atomabstände von zehn dieser Sauerstoffatome liegen zwischen 2,961(1) und 3,259(1) Å. Etwas weiter entfernt befindet sich ein weiteres Sauerstoffatom mit einem Abstand von 3,464(1) Å. Die genauen Atomabstände für die Rubidiumkoordination sind Tabelle 7-5 zu entnehmen.

In Abbildung 7-7 ist der Koordinationspolyeder für die Rubidiumumgebung gezeigt. Der Koordinationspolyeder kann als zweifach überkappte (O1ⁱⁱ, O7^{iv}), verzerrte, hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Die Koordinationspolyeder des Rubidiums sind über Kanten miteinander verknüpft (s. Abb. 7-8).

Tab. 7-5: Atomabstände der Rubidium-Koordination [Å] für $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Rubidium-Koordination:			
Rb1 — O1 ⁱⁱ	3,184(1)	Rb1 — O7 ^{iv}	3,259(1)
Rb1 — O2	2,961(1)	Rb1 — O8 ^{iv}	3,175(2)
Rb1 — O2 ⁱⁱⁱ	2,988(1)	Rb1 — O9	3,036(2)
Rb1 — O3 ⁱⁱ	3,148(1)	Rb1 — O10 ^v	3,083(1)
Rb1 — O4	3,052(1)	Rb1 — O11	3,464(1)
Rb1 — O5 ⁱⁱⁱ	3,112(1)		

Symmetrieoperationen: ii) -x+1, -y, -z+1; iii) -x, -y-1, -z+1; iv) x, y-1, z; v) -x, -y-1, -z

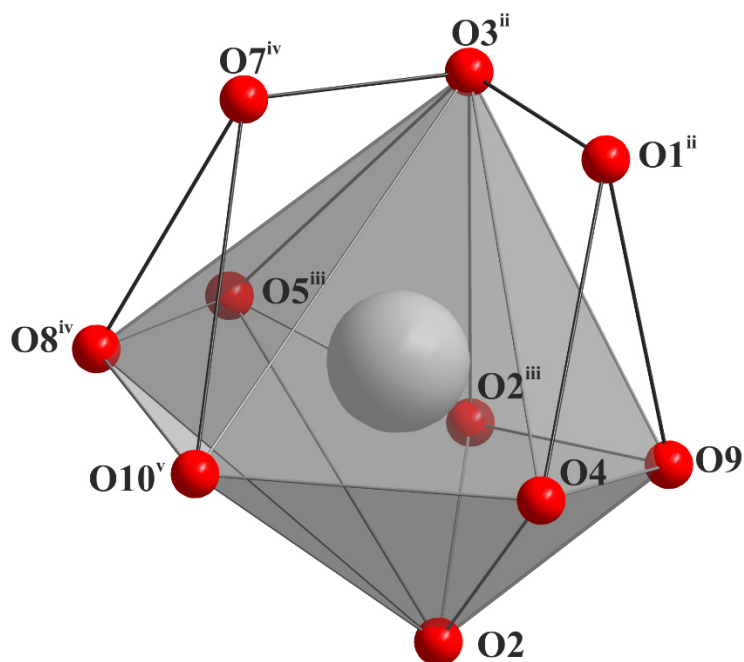


Abb. 7-7: Koordinationspolyeder des Rubidiums in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

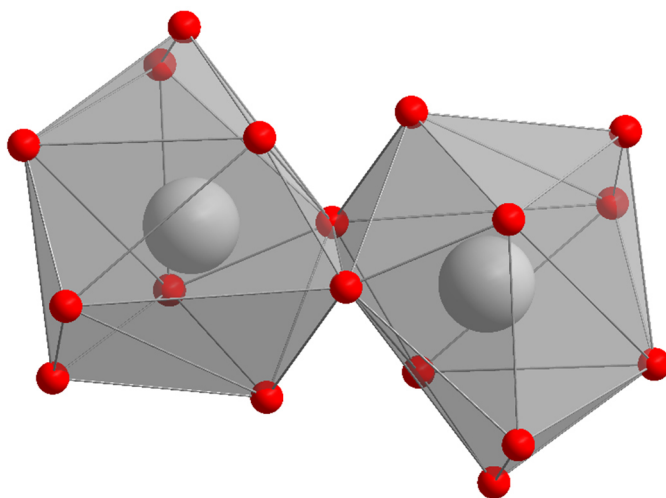


Abb. 7-8: Kantenverknüpfung der Rubidiumpolyeder in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Die Struktur wird über eine Reihe von Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Zwischen den zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ -Einheiten wirken Wasserstoffbrücken (s. Abb. 7-9), die von den axialen Wassermolekülen ausgehen. Sie weisen $\text{O9} \cdots \text{O3}^{\text{iv}}$ und $\text{O9} \cdots \text{O4}^{\text{ii}}$ -Abstände von $2,750(1) \text{ \AA}$ und $2,821(1) \text{ \AA}$ auf. Eine Auflistung der genauen Abstände und Winkel dieser Wasserstoffbrücken befindet sich in Tabelle 7-6.

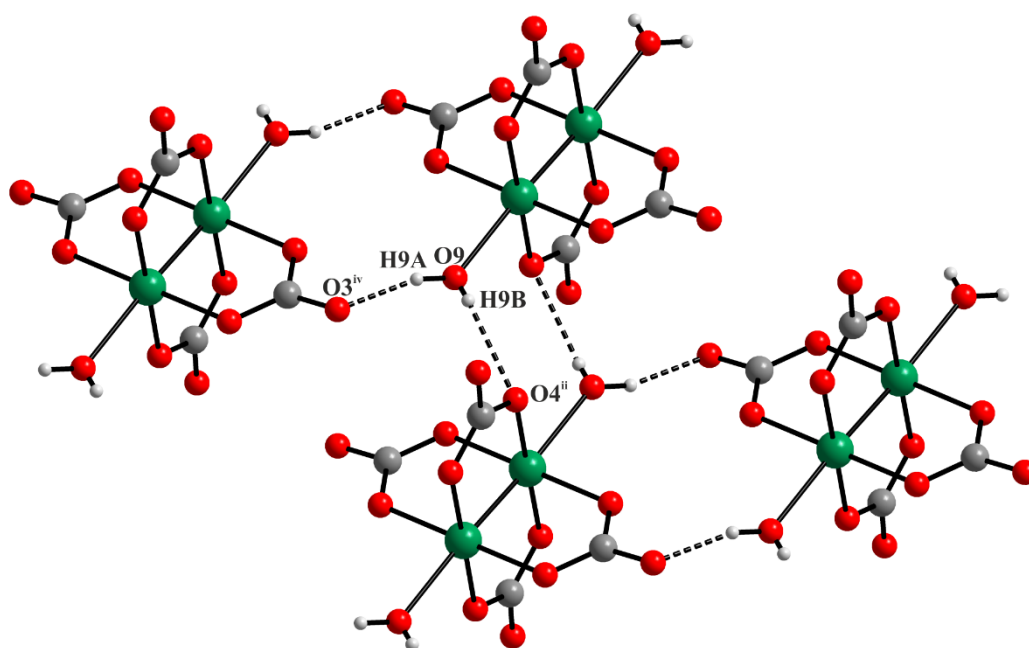


Abb. 7-9: Wasserstoffbrücken zwischen den zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ -Einheiten

Da keine weiteren Wasserstoffe lokalisiert werden konnten, können nachfolgend nur ausgewählte Donator...Akzeptor-Abstände diskutiert werden. Die einzelnen Stränge werden entlang der *b*-Richtung über Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Dabei bilden sich Wasserstoffbrücken ausgehend von den Sauerstoffatomen O7 und O8 von der einkernigen Oktaedereinheit über die Wassermoleküle O10^{vi}, O10^{viii} und O11^{vi} hin zu den Sauerstoffatomen O6^{vi} und O7^{vii} einer weiteren Oktaedereinheit aus (s. Abb. 7-10). Die Donator...Akzeptor-Abstände liegen im Bereich von 2,570(1) Å und 2,471(1) Å und können als mäßig starke Wasserstoffbrücken angesehen werden^[114]. Die genauen Abstände dieser Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 7-6 aufgelistet.

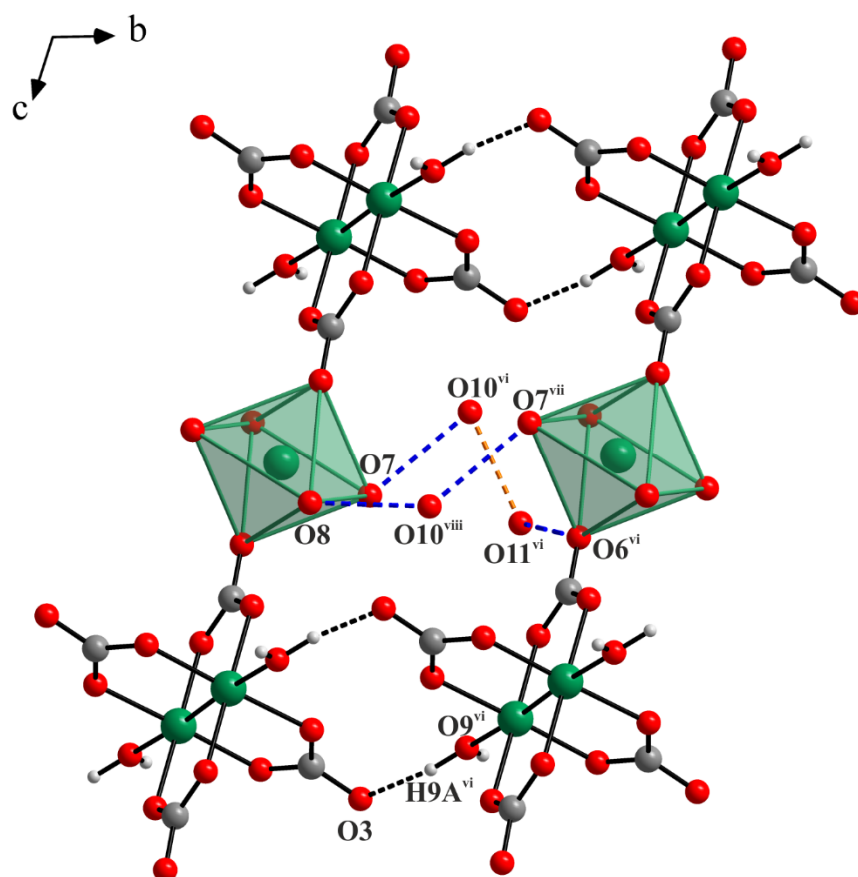


Abb. 7-10: Ausgewählte Wasserstoffbrücken in Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

Tab. 7-6: Atomabstände [\AA] und -winkel[$^\circ$] ausgewählter Wasserstoffbrücken in
Rb₂[Cr₂(CO₃)₄(H₂O)₂Cr(H₂O)₄] · 4 H₂O

D—H...A/ D...A	D...A	D—H	H...A	\angle D—H...A
O9—H9A...O3 ^v	2,750(1)	0,912(1)	1,867(1)	162,3(1)
O9—H9B...O4 ⁱⁱ	2,821(1)	0,578(1)	2,252(1)	168,7(1)
O6 ^{vi} ...O11 ^{vi}	2,747(1)			
O7...O10 ^{vi}	2,733(1)			
O8...O10 ^{viii}	2,691(1)			
O10 ^{vi} ...O11 ^{vi}	2,570(1)			

Symmetrieoperationen: vi) x, y+1, z; vii) -x, y-1, -z; viii) -x, -y, -z

8 Kristallisationsversuche in Gelen

Häufig führten klassische Kristallisationsversuche zu amorphen Pulvern bzw. zu kleinen Kristalliten, wodurch Kristallisationsversuche auch in Gelen durchgeführt wurden. In diesem Kapitel wird zunächst die Durchführung beschrieben und anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

8.1 Allgemeine Durchführung

Bei den Kristallisationsversuchen wurde auf die Doppeldiffusionstechnik in U-Rohren zurückgegriffen. Zunächst wurden die Gele hergestellt. Dabei wurde Natronwasserglas als Ausgangsstoff eingesetzt, welches in einem Verhältnis von 1:20 mit Wasser verdünnt wurde. Anschließend wurde der pH-Wert mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 bis 9 herabgesenkt und die wässrige Lösung direkt in die U-Rohre überführt, in der sie über 24 Stunden ausgelieten. Nach erfolgter Gelbildung wurden die Gele mit Lösungen bzw. Suspensionen überschichtet. In den einen Schenkel wurde eine Suspension von Chrom(II)acetat-Dihydrat und in den anderen eine wässrige Alkalimetall(hydrogen)-carbonatlösung gegeben. Das Aufeinandertreffen der beiden Phasen war durch die Bildung einer braunen Zone nach ca. einer Woche erkennbar. Der Versuchsablauf solcher Kristallisationsversuche wird in Abbildung 8-1 verdeutlicht.

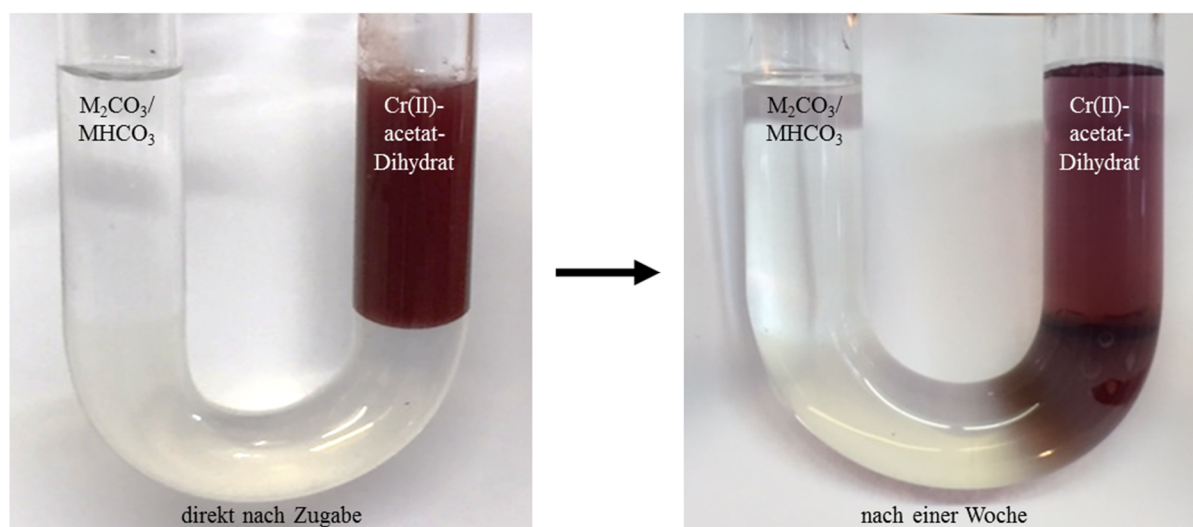


Abb. 8-1: Versuchsablauf der Kristallisationsversuche in Gelen

Nach mehreren Wochen bildeten sich in der braunen Zone erkennbare Kristalle, deren Qualität mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht wurde. Eine Vergrößerung der braunen Zone ist in Abbildung 8-2 gezeigt.

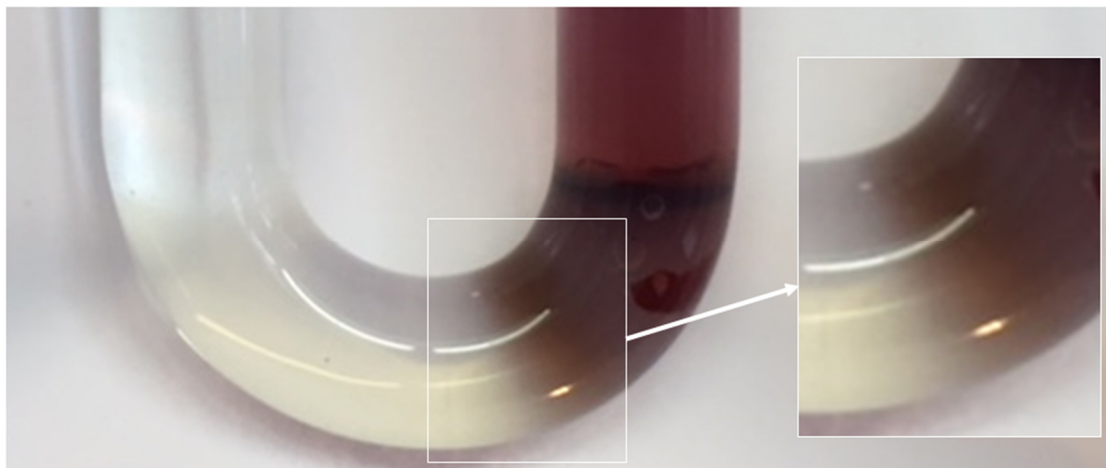


Abb. 8-2: Ausschnitt der gebildeten braunen Zone

8.2 $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Es gelang die Synthese von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ im Gel, mit Chrom in der Oxidationsstufe +2 und sich ein für Chrom-Chrom-Bindungen typischer Paddlewheel-Aufbau. In diesem Kapitel wird zunächst die Darstellung und anschließend die Kristallstruktur von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt.

8.2.1 Darstellung und röntgenografische Untersuchung

Die Darstellung der Titelverbindung erfolgte nach der in Kapitel 8.1 geschilderten Vorgehensweise. Auf das Gel im U-Rohr wurde in den einen Schenkel eine Cäsiumhydrogencarbonatlösung gegeben, bei der 2 mmol Cäsiumhydrogencarbonat in 10 mL Wasser gelöst wurden. In den anderen Schenkel wurde eine Suspension bestehend aus 1 mmol Chrom(II)acetat-Dihydrat und 10 mL Wasser gegeben. Nach wenigen Wochen wurden Kristalle erhalten, die unter einem Polarisationsmikroskop untersucht wurden. Die Entnahme der Probe erfolgte unter Argonstrom. Die Kristalle wurden zügig in perfluoriertes Öl eingebracht und dort vom anhaftenden Gel befreit. Ein geeigneter Einkristall wurde am

Einkristalldiffraktometer vermessen. Eine Mikroskopaufnahme der Probe (a) sowie die Aufnahme des selektierten Kristalls (b) befindet sich in Abbildung 8-3.

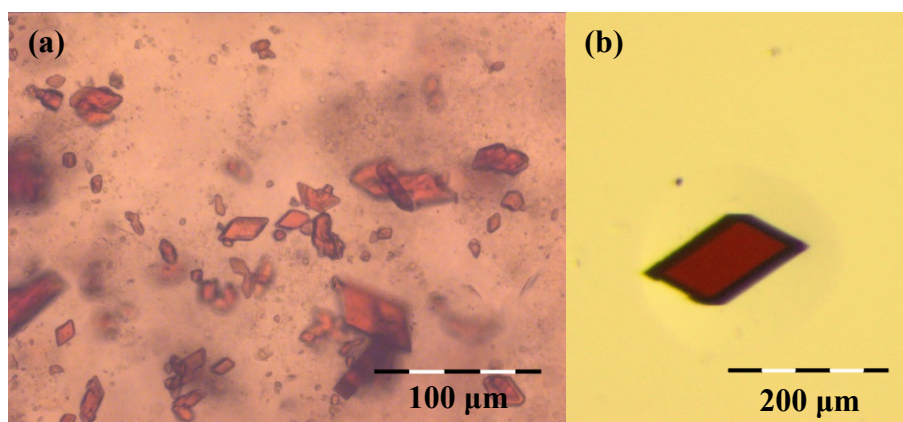


Abb. 8-3: Mikroskopaufnahme (a) und Aufnahme des selektierten Einkristalls (b) von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Die Strukturlösung dieser Verbindung gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 14,109(3) \text{ \AA}$, $b = 15,535(3) \text{ \AA}$, $c = 15,598(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 60,95(2)^\circ$, $\beta = 89,18(2)^\circ$, $\gamma = 63,45(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 2582,1(11) \text{ \AA}^3$. Erste Atomlagen wurden zunächst mit Hilfe des Programms SHELXT^[38] lokalisiert. Die Lagen aller weiteren Atome, bis auf die der Wasserstoffe, wurden mit Hilfe des Programms SHELXL^[39] komplettiert. Zum qualitativen Nachweis von Cäsium und Silicium wurden REM-EDX-Aufnahmen angefertigt, die die Anwesenheit der genannten Atome in der Kristallstruktur bestätigen (s. Anhang A1 S. 97-98). Die Güte des Kristalls war jedoch nicht ausreichend um für die Wasserstoffe zufriedenstellende H-Atomlagen zu ermitteln. Die kristallografischen Daten sowie die Angaben zur Strukturverfeinerung befinden sich in Tabelle 8-1. Die Lageparameter sind im Anhang aufgeführt (s. Anhang A1 S.99-101).

Tab. 8-1: Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von
 $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Cr}_{24}\text{Cs}_4\text{O}_{96}\text{Si}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Z	1
a [Å]	14,109(3)
b [Å]	15,535(3)
c [Å]	15,598(4)
α [°]	60,95(2)
β [°]	89,18(2)
γ [°]	63,45(2)
Zellvolumen [Å ³]	2582,1(11)
D_{calc} [g·cm ⁻³]	2,336
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	3,93
$F(000)$	1722
T [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,55 x 0,51 x 0,12
$\Theta_{\text{min, max}}$ [°]	1,93 – 23,82
$h_{\text{min}}, h_{\text{max}}; k_{\text{min}}, k_{\text{max}}; l_{\text{min}}, l_{\text{max}}$	-16, 15; -17, 17; -17, 17
gemessene Reflexe	21756
symmetrieunabhängige Reflexe	7903
Daten/Parameter	7903 / 688
R_I / wR_2 -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	0,1262 / 0,3053
R_I / wR_2 -Werte (alle Daten)	0,2091 / 0,3578
GooF (F^2)	1,065
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1,460 / -0,479

8.2.2 Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle enthält insgesamt zwölf Dichrom(II)-Einheiten, die alle einen typischen Paddlewheel-Aufbau (s. Kapitel 4.1) zeigen. Zwischen zwei Chromatomen bilden sich Cr—Cr-Bindungen mit Cr—Cr-Abständen zwischen 2,304(1) und 2,347(1) Å aus, was in der Regel als Vierfachbindung interpretiert wird. Die beiden Chromatome sind jeweils über vier Carbonatgruppen verbrückt, die nahezu senkrecht aufeinander stehen. Der Aufbau einer zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit ist in Abbildung 8-4 am Beispiel Cr1—Cr2 gezeigt. In der einen axialen Position koordiniert ein Wassermolekül (O37) zu Cr2. In der anderen axialen Position koordinieren zwei Sauerstoffe (O44 und O45ⁱ) zu Cr1. Diese Sauerstoffe sind jeweils nur zur Hälfte besetzt und gehören zu einer fehlgeordneten Silikatgruppe (SiO_4^{4-}). Die halbbesetzten Sauerstoffatome sind fortan transparent dargestellt.

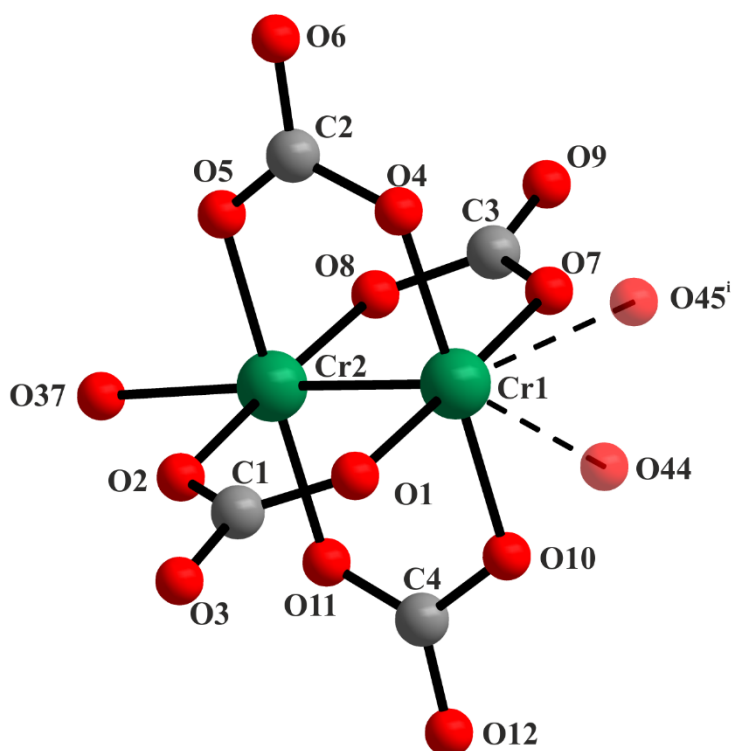


Abb. 8-4: Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_{12}\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

In den $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragmenten liegen die Cr—O-Abstände zwischen Chrom und den Sauerstoffatomen der Carbonatgruppen zwischen 1,978(1) und 2,070(1) Å. Die Cr—O-Abstände zwischen Chrom und den axialen Sauerstoffen der Wassermoleküle nehmen Werte zwischen 2,204(1) und 2,253(1) Å an. Die Cr—O-Abstände zwischen Chrom und den axialen Sauerstoffen der Silikatgruppe liegen zwischen 2,257(1) und 2,347(1) Å. Die O—Cr—O-Winkel liegen zwischen 86,68(2) und 95,38(1)° bzw. bei 175,21(2) und 178,91(2)° und bilden somit nahezu einen rechten bzw. gestreckten Winkel. Ebenso sind die Winkel zwischen Cr—Cr—O zu den Carbonatgruppen, die im Bereich von 87,32(2) und 90,65(2)° liegen, nahezu rechtwinklig. Die Cr—Cr—O-Winkel zu den axialen Wassermolekülen liegen zwischen 176,24(2) und 179,56(2)° und sind somit nahezu gestreckt. Es ergeben sich somit typische Atomabstände und Bindungswinkel für zweikernige Cr^{2+} -Komplexe^[1].

Die O—Cr—O-Winkel von den Sauerstoffen der Carbonate zu den axialen Sauerstoffen des Silikats liegen zwischen 72,41(1) und 75,85(1)° bzw. zwischen 106,42(2) und 109,83(2)°. Die Cr—Cr—O-Winkel zu den axialen Sauerstoffen des Silikats nehmen Werte zwischen 154,94(2) und 157,02(2)° an. Die Carbonate weisen C—O-Abstände zwischen 1,185(1) und 1,347(1) Å sowie O—C—O -Winkel von 114,94(3) und 125,83(3)° auf, die im zu erwartenden Bereich liegen^[10]. Exemplarisch sind ausgewählte Abstände und Winkel für das $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragment von Cr1—Cr2 in Tabelle 8-2 zusammengefasst. Die Atomabstände und Winkel in den weiteren $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragmenten befinden sich im Anhang (s. Anhang A1, S.103-107).

Tab. 8-2: Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 — Cr2	2,347(1)	Cr2 — O5	2,024(1)	C2 — O5	1,268(1)
Cr1 — O1	2,040(1)	Cr2 — O8	2,025(1)	C2 — O6	1,266(1)
Cr1 — O4	2,019(1)	Cr2 — O11	2,049(1)	C3 — O7	1,332(1)
Cr1 — O7	2,019(1)	Cr2 — O37	2,231(1)	C3 — O8	1,315(1)
Cr1 — O10	2,034(1)	C1 — O1	1,312(1)	C3 — O9	1,185(1)
Cr1 — O44	2,347(1)	C1 — O2	1,259(1)	C4 — O10	1,346(1)
Cr1 — O45 ⁱ	2,281(1)	C1 — O3	1,297(1)	C4 — O11	1,269(1)
Cr2 — O2	1,999(1)	C2 — O4	1,335(1)	C4 — O12	1,261(1)
Cr1 — Cr2 — O37	177,37(2)	O1 — Cr1 — O4	91,92(1)		
Cr2 — Cr1 — O1	88,74(2)	O1 — Cr1 — O7	177,92(2)		
Cr1 — Cr2 — O2	88,67(2)	O1 — Cr1 — O10	88,50(2)		
Cr2 — Cr1 — O4	87,79(2)	O4 — Cr1 — O7	87,37(2)		
Cr1 — Cr2 — O5	89,43(1)	O4 — Cr1 — O10	177,44(2)		
Cr2 — Cr1 — O7	89,28(2)	O7 — Cr1 — O10	92,12(1)		
Cr1 — Cr2 — O8	87,47(2)	O1 — Cr1 — O44	72,87(1)		
Cr2 — Cr1 — O10	89,70(1)	O1 — Cr1 — O45 ⁱ	107,56(2)		
Cr1 — Cr2 — O11	88,38(2)	O4 — Cr1 — O44	108,03(1)		
Cr2 — Cr1 — O44	155,75(2)	O4 — Cr1 — O45 ⁱ	75,85(2)		
Cr2 — Cr1 — O45 ⁱ	157,02(2)	O7 — Cr1 — O44	109,22(1)		
O1 — C1 — O2	122,65(3)	O7 — Cr1 — O45 ⁱ	74,17(2)		
O1 — C1 — O3	117,33(3)	O10 — Cr1 — O44	74,50(1)		
O2 — C1 — O3	119,96(3)	O10 — Cr1 — O45 ⁱ	106,42(2)		
O4 — C2 — O5	119,55(3)	O44 — Cr1 — O45 ⁱ	47,21(1)		
O4 — C2 — O6	117,91(2)	O2 — Cr2 — O5	91,76(1)		
O5 — C2 — O6	121,92(3)	O2 — Cr2 — O8	176,13(2)		
O7 — C3 — O8	114,94(3)	O2 — Cr2 — O11	86,68(2)		
O7 — C3 — O9	120,92(3)	O2 — Cr2 — O37	91,37(2)		
O8 — C3 — O9	124,14(4)	O5 — Cr2 — O8	88,43(2)		
O10 — C4 — O11	121,24(3)	O5 — Cr2 — O11	177,34(2)		
O10 — C4 — O12	116,97(3)	O5 — Cr2 — O37	93,20(2)		
O11 — C4 — O12	121,48(2)	O8 — Cr2 — O11	92,99(1)		
O11 — Cr2 — O37	89,00(1)	O8 — Cr2 — O37	92,48(2)		

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Die zuvor beschriebenen Paddlewheel-Einheiten sind über Carbonatgruppen untereinander verbrückt. Es bilden jeweils sechs Paddlewheel-Fragmente einen geschlossenen Ring aus. Die O–Cr–O -Winkel in einem solchen Ring sind nahezu gestreckt, so dass sich insgesamt ein Sechseck ergibt, bei dem die Chromatome auf den Kantenmitten und die Sauerstoffatome auf den Ecken liegen. Cr–O–Cr-Winkel liegen zwischen 113,83(2) und 116,35(2)°. Zur Veranschaulichung dieser Anordnung ist in Abbildung 8-5 exemplarisch ein Teilausschnitt eines Ringes gezeigt. Die genannten Cr–O–Cr-Winkel sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst.

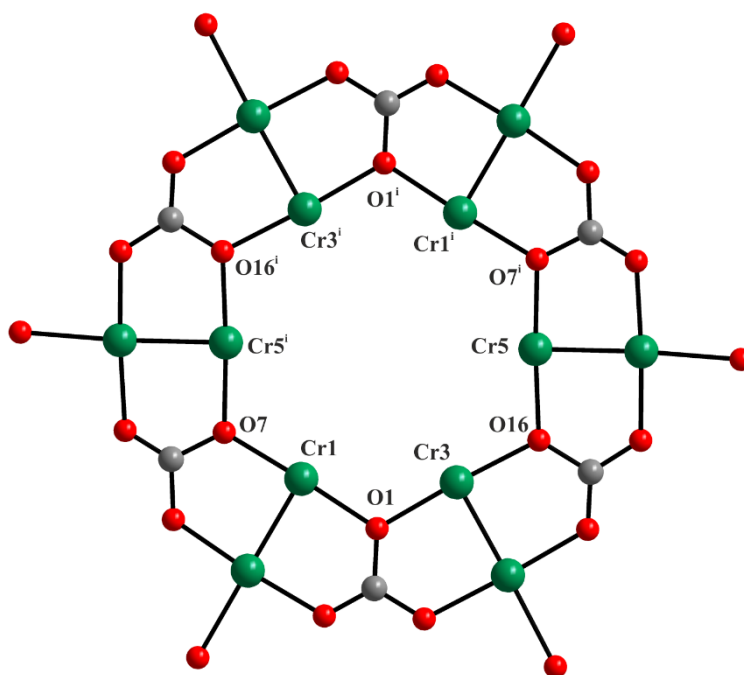
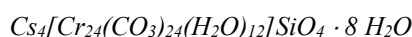


Abb. 8-5: Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung ausgewählter Cr–O–Cr-Winkel in



Tab. 8-3: Cr–O–Cr-Winkel in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 – O1 – Cr3	115,84(2)	Cr3 ⁱ – O19 – Cr11	115,00(2)
Cr3 – O16 – Cr5	114,67(2)	Cr5 – O22 – Cr7	113,83(2)
Cr1 – O7 – Cr5 ⁱ	115,30(2)	Cr5 – O25 – Cr11 ⁱ	115,15(1)
Cr1 – O4 – Cr7 ⁱ	114,37(2)	Cr7 – O28 – Cr9	115,61(2)
Cr1 – O10 – Cr9	115,33(1)	Cr7 – O31 – Cr11	116,28(2)
Cr3 – O13 – Cr9	115,94(2)	Cr9 – O34 – Cr11	116,35(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Das so gebildete Sechseck ist nicht planar, sondern ragt ähnlich einer Sesselkonformation nach oben und unten wechselseitig aus der Ebene hinaus (s. Abb. 8-6).

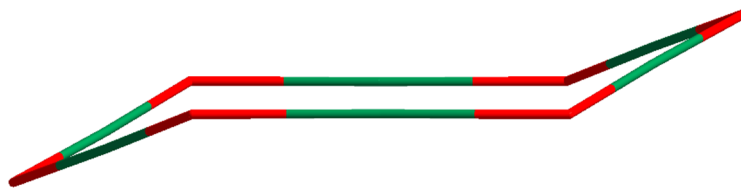
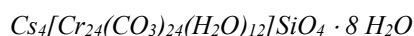


Abb. 8-6: Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung der Sesselkonformation in



Bedingt durch die Geometrie der Paddlewheel-Einheiten kreuzen sich jeweils zwei Ringe in der Cr—Cr-Bindung, wodurch jede Cr—Cr-Bindung Teil von zwei Ringen ist, die nahezu rechtwinklig zueinander stehen. Auf diese Weise bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk zu einer $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Einheit aus, die eine sphärische Gestalt annimmt (s. Abb. 8-7).

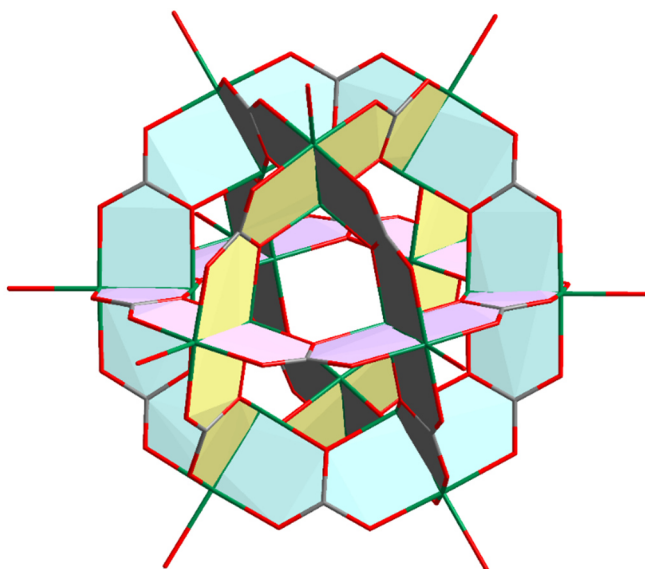


Abb. 8-7: Aufbau der vier $\text{Cr}_6(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ringe in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Die Carbonat-Sauerstoffatome bilden um die Chromatome eine leicht verzerrte quadratisch-planare Grundfläche (s. die in grün dargestellten Flächen in Abb. 8-8 und Abb. 8-9).

Bei Betrachtung der Carbonat-Sauerstoffatome, die zu den innenliegenden Chromatomen koordinieren, ergibt sich insgesamt ein verzerrt rhombenkuboktaedrischer Körper. Dieser ist in Abbildung 8-8 gezeigt. Der Rhombenkuboktaeder besitzt achtzehn Quadrate, von denen zwölf die Umgebung der Carbonat-Sauerstoffatome um die Chromatome darstellen (grüne Flächen) und weitere sechs Quadrate (blaue Flächen) sowie acht Dreiecke (gelbe Flächen), die die weiteren Flächen zu den Sauerstoffatomen untereinander aufspannen.

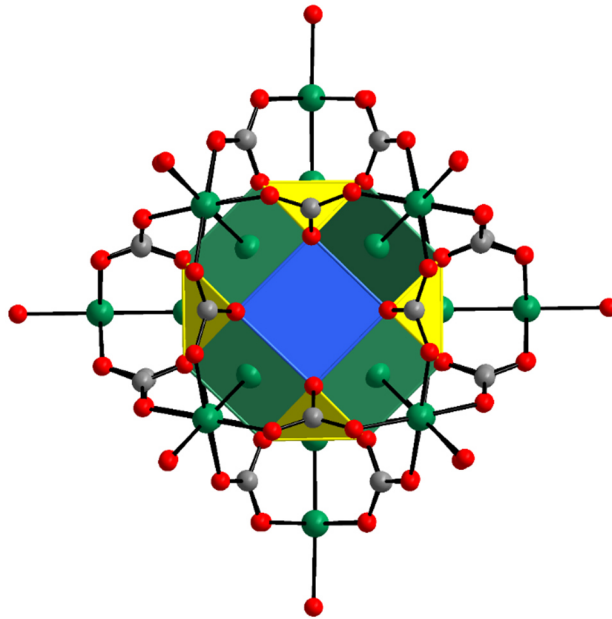


Abb. 8-8: Rhombenkuboktaeder in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Bei Betrachtung der Carbonatsauerstoffe, die zu den außenliegenden Chromatomen koordinieren, ergibt sich ein großer Rhombenkuboktaeder (s. Abb. 8-9). Auch hier bilden die Carbonatsauerstoffatome um die Chromatome zwölf Quadrate (grüne Flächen) aus. Diese liegen nahezu deckungsgleich über den in grün dargestellten Flächen des inneren Rhombenkuboktaeders. Über den acht Dreiecken der inneren Sauerstoffatome bilden sich acht Sechsecke im großen Rhombenkuboktaeder aus. Diese sind in Abbildung 8-9 in gelb dargestellt. Weiterhin besteht der große Rhombenkuboktaeder aus sechs Achtecken, die über den sechs in blau dargestellten Quadraten des inneren Rhombenkuboktaeders liegen.

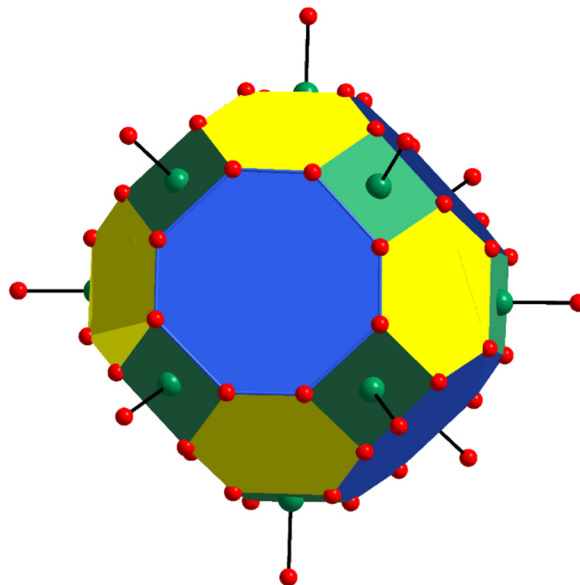


Abb. 8-9: Großer Rhombenkuboktaeder in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Im Zentrum des Rhombenkuboktaeders befindet sich ein Silikat SiO_4^{4-} , wobei das Siliciumatom im Inversionszentrum liegt. Um das Siliciumatom ordnen sich acht Sauerstoffe in einem verzerrten Würfel an. Diese acht Sauerstofflagen sind fehlgeordnet und statistisch jeweils zur Hälfte besetzt. Dadurch ergeben sich zwei sich gegenseitig durchdringende verzerrte tetraedrische Koordinationspolyeder (s. Abb. 8-10). Es wurden Si—O-Abstände zwischen 1,594(1) und 1,632(1) Å und O—O-Abstände von 2,608(1) bis 2,653(1) Å ermittelt. Diese sind vergleichbar mit den O—O-Abständen in Natriumorthosilikat^[115]. Es ergeben sich typische O—Si—O-Tetraederwinkel, die zwischen 106,91(3) und 111,23(3)° liegen. Eine Auflistung der Abstände und Winkel in der fehlgeordneten Silikatgruppe ist in Tabelle 8-4 zusammengefasst.

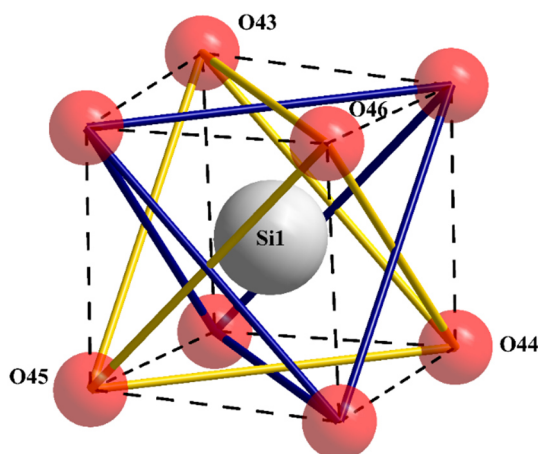


Abb. 8-10: Tetraedrischer Koordinationspolyeder des Siliciums in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Tab. 8-4: Atomabstände des Silikats [Å] in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Si1 — O43	1,632(1)	O43 — Si1 — O44	110,20(2)
Si1 — O44	1,594(1)	O43 — Si1 — O45	108,72(2)
Si1 — O45	1,605(1)	O43 — Si1 — O46	106,91(3)
Si1 — O46	1,621(1)	O44 — Si1 — O45	109,18(3)
O43 — O44	2,646(1)	O44 — Si1 — O46	111,23(3)
O43 — O45	2,631(1)	O45 — Si1 — O46	110,55(2)
O43 — O46	2,614(1)		
O44 — O45	2,613(1)		
O44 — O46	2,608(1)		
O45 — O46	2,653(1)		

In Abbildung 8-11 ist die Elementarzelle in a -Richtung gezeigt. Die Elementarzelle besteht insgesamt aus einem $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Fragment, einer fehlgeordneten SiO_4^{4-} -Gruppe, vier Cäsiumatomen und acht Kristallwassermolekülen. Die Kristallstruktur wird über zahlreiche Wasserstoffbrücken der endständigen Wassermoleküle der Paddlewheel-Einheiten und der freien Kristallwassermoleküle vernetzt. Da Wasserstoffatome nicht lokalisiert werden konnten, ist eine genaue Zuordnung von H-Brücken nicht möglich.

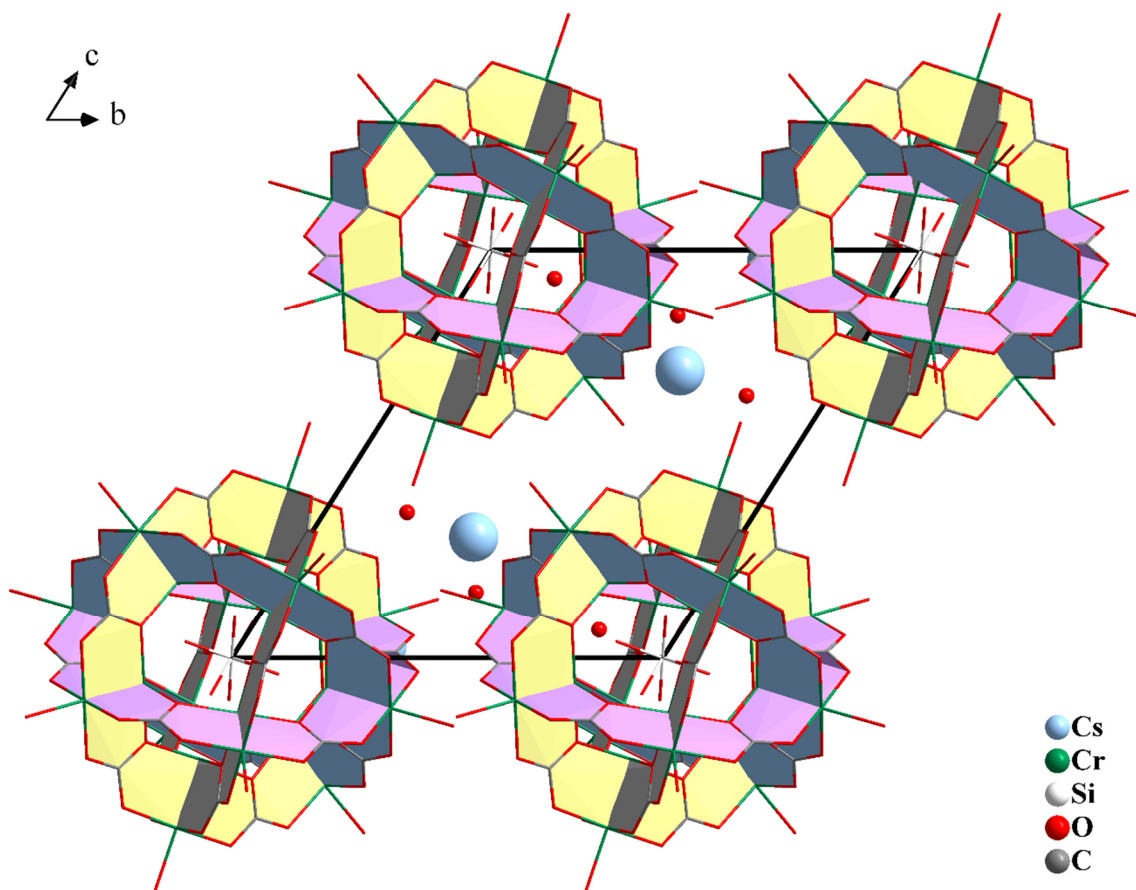


Abb. 8-11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[100]$

Es existieren zwei kristallografisch unterscheidbare Cäsiumkationen (Cs1 und Cs2), die beide unregelmäßig koordiniert sind. Cs1 zeigt eine Koordination von 7+4. Die sieben kürzeren $\text{Cs1}-\text{O}$ -Abstände liegen zwischen 3,122(1) und 3,376(1) Å. Die koordinierenden Sauerstoffe gehören zu vier Carbonatgruppen und drei Kristallwassermolekülen.

Die größeren $\text{Cs1}-\text{O}$ -Abstände betragen 3,508(1) bis 3,727(1) Å. Die koordinierenden Sauerstoffe gehören zu zwei Carbonatgruppen sowie zwei endständigen Wassermolekülen der Paddlewheel-Einheit. Die Koordinationssphäre von Cs1 ist in Abbildung 8-12 gezeigt.

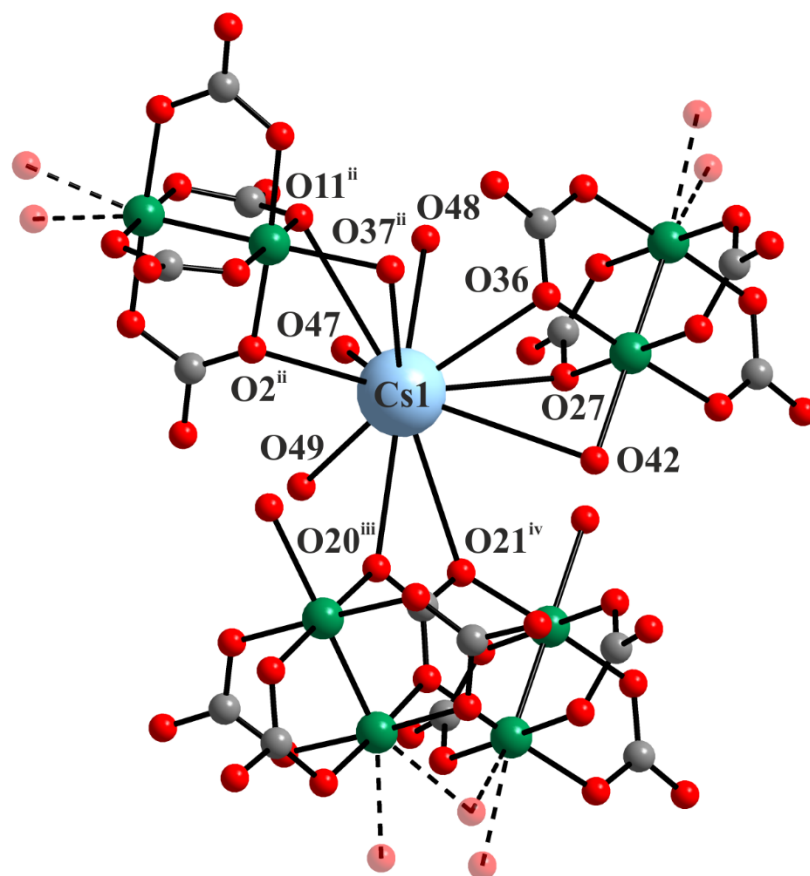
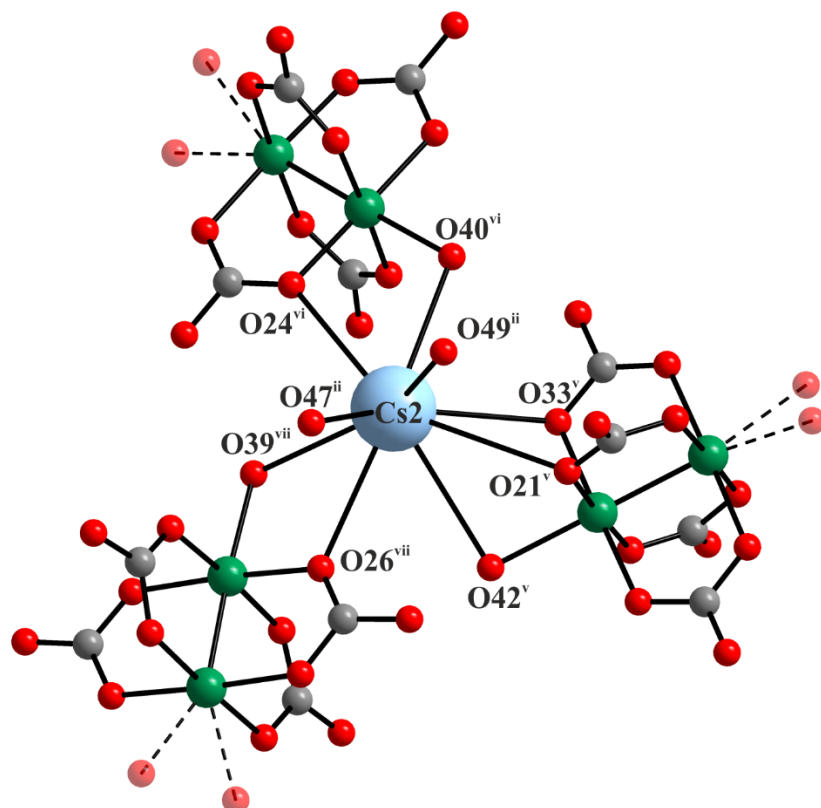


Abb. 8-12: Cs1-Umgebung in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cs2 zeigt eine Koordination von 8+1, wobei die koordinierenden Sauerstoffe zu zwei Kristallwassermolekülen, drei endständigen Wassermolekülen der Paddlewheel-Einheit sowie vier Carbonatgruppen gehören.

Die kürzeren Cs2—O-Abstände liegen zwischen 2,944(1) und 3,447(1) Å. Ein Cs2—O-Abstand zu einem Carbonat weist mit 3,734(1) Å einen etwas größeren Abstand auf. Die Umgebung von Cs2 ist in Abbildung 8-13 zu sehen. Die genauen Atomabstände für die Cs1- sowie die Cs2-Koordination sind in Tabelle 8-5 zusammengefasst. Die ermittelten Cs—O-Atomabstände sind typisch für Cs-Koordinationen^[116].

Abb. 8-13: Cs2-Umgebung in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Tab. 8-5: Atomabstände der Cs1- und Cs2-Koordination [\AA] für $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cs1-Koordination:

Cs1 — O2 ⁱⁱ	3,248(1)	Cs1 — O37 ⁱⁱ	3,572(1)
Cs1 — O11 ⁱⁱ	3,612(1)	Cs1 — O42	3,727(1)
Cs1 — O20 ⁱⁱⁱ	3,198(1)	Cs1 — O47	3,316(1)
Cs1 — O21 ^{iv}	3,508(1)	Cs1 — O48	3,315(1)
Cs1 — O27	3,376(1)	Cs1 — O49	3,122 (1)
Cs1 — O36	3,172(1)		

Cs2-Koordination:

Cs2 — O21 ^v	3,734(1)	Cs2 — O40 ^{vi}	3,148(1)
Cs2 — O24 ^{vi}	3,360(1)	Cs2 — O42 ^v	3,447(1)
Cs2 — O26 ^{vii}	3,260(1)	Cs2 — O47 ⁱⁱ	2,944(1)
Cs2 — O33 ^v	3,256(1)	Cs2 — O49 ⁱⁱ	3,023(1)
Cs2 — O39 ^{vii}	3,275(1)		

Symmetrieoperationen: ii) $-x+1, -y, -z$; iii) $x+1, y-1, z$; iv) $-x+1, -y-1, -z$; v) $x, y+1, z$; vi) $-x, -y+1, -z-1$;
vii) $x+1, y, z$

8.3 $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Neben $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gelang die Synthese von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, in der sich ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk mit sphärischer Gestalt ausbildet. Nachfolgend wird zunächst die Darstellung und anschließend die Kristallstruktur von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ vorgestellt.

8.3.1 Darstellung und röntgenografische Untersuchung

Die Titelverbindung wurde nach der in Kapitel 8.1 beschriebenen Methode synthetisiert. In die eine Seite des U-Rohrs wurde eine Rubidiumcarbonatlösung gegeben, bei der 4 mmol in 10 mL Wasser gelöst wurden. Der andere Schenkel des U-Rohrs wurde mit einer Suspension, bestehend aus 1 mmol Chrom(II)acetat-Dihydrat und 10 mL Wasser, befüllt.

Nach wenigen Wochen bildeten sich Kristalle, die unter einem Polarisationsmikroskop begutachtet wurden. Hierfür wurde eine Probe unter Argonstrom aus dem U-Rohr entnommen und diese anschließend in perfluoriertem Öl vom Gel befreit. Mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers wurde ein geeigneter Einkristall vermessen. Die Mikroskopaufnahme des selektierten Kristalls befindet sich in Abbildung 8-14.

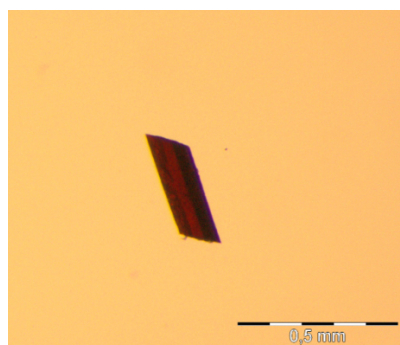


Abb. 8-14: Mikroskopaufnahme des selektierten Einkristalls von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 14,117(4) \text{ \AA}$, $b = 15,274(4) \text{ \AA}$, $c = 15,877(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 102,95(2)^\circ$, $\beta = 108,28(2)^\circ$, $\gamma = 115,17(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 2675,5(14) \text{ \AA}^3$. Mit Hilfe des Programms SHELXT^[38] wurden erste Atomlagen ermittelt. Die Lagen weiterer Atome wurden durch Nutzung des Programms SHELXL^[39] lokalisiert. Die Berechnung der Lagen der Sauerstoffe der freien Kristallwassermoleküle erwies sich auf Grund der Güte des Kristalls als schwierig, wodurch

die genaue Anzahl an Kristallwasser nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Weder durch direkte Zuordnung noch durch Fixierung konnten zufriedenstellende H-Atomlagen lokalisiert werden. In Tabelle 8-6 sind die kristallografischen Daten sowie die Angaben zur Strukturverfeinerung aufgeführt. Die Lageparameter befinden sich im Anhang (s. Anhang A2 S.108-110).

Tab. 8-6: Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von
 $Rb_4[Cr_{24}(CO_3)_{24}(H_2O)_{12}]SiO_4 \cdot 12 H_2O$

Summenformel	$C_{24}H_{48}Cr_{24}O_{100}Rb_4Si$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Z	1
a [Å]	14,117(4)
b [Å]	15,274(4)
c [Å]	15,877(5)
α [°]	102,95(2)
β [°]	108,28(2)
γ [°]	115,17(2)
Zellvolumen [Å ³]	2675,5(14)
D_{calc} [g·cm ⁻³]	2,176
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	4,27
$F(000)$	1682
T [K]	223
Kristallgröße [mm ³]	0,78 x 0,21 x 0,25
$\Theta_{min, max}$ [°]	2,11 – 25,68
$h_{min}, h_{max}; k_{min}, k_{max}; l_{min}, l_{max}$	-17, 17; -18, 18; -19, 19
gemessene Reflexe	30967
symmetrieunabhängige Reflexe	10057
Daten/Parameter	10057 / 699
R_I / wR_2 -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	0,1346 / 0,3161
R_I / wR_2 -Werte (alle Daten)	0,2429 / 0,3837
GooF (F^2)	1,072
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	3,803 / -2,022

8.3.2 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zeigt größtenteils gleiche Strukturfragmente wie $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (s. Kapitel 8.2.2). Besonders hervorzuheben ist, dass in der Rubidiumstruktur ebenfalls $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Einheiten vorhanden sind, die analog zu den Einheiten in der Cäsiumstruktur aufgebaut sind.

Insgesamt liegen im $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ sechs symmetrieunabhängige $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragmente vor, die allesamt einen typischen Paddlewheel-Aufbau zeigen. Mit einem Cr—Cr-Abstand zwischen 2,321(1) und 2,338(1) Å bilden sich Cr—Cr-Bindungen aus, die in der Regel als Vierfachbindungen interpretiert werden. Diese sind über vier Carbonatgruppen verbrückt. Endständig befinden sich auf der einen Seite ein Wassermolekül und auf der anderen Seite zwei Sauerstoffe, die jeweils zur Hälfte besetzt sind und Teil einer Silikatgruppe (SiO_4^{4-}) sind. Eine zweikernige $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit ist in Abbildung 8-15 am Beispiel von Cr1—Cr2 gezeigt. Die halbbesetzten Sauerstoffatome sind in allen nachfolgenden Abbildungen transparentrot dargestellt.

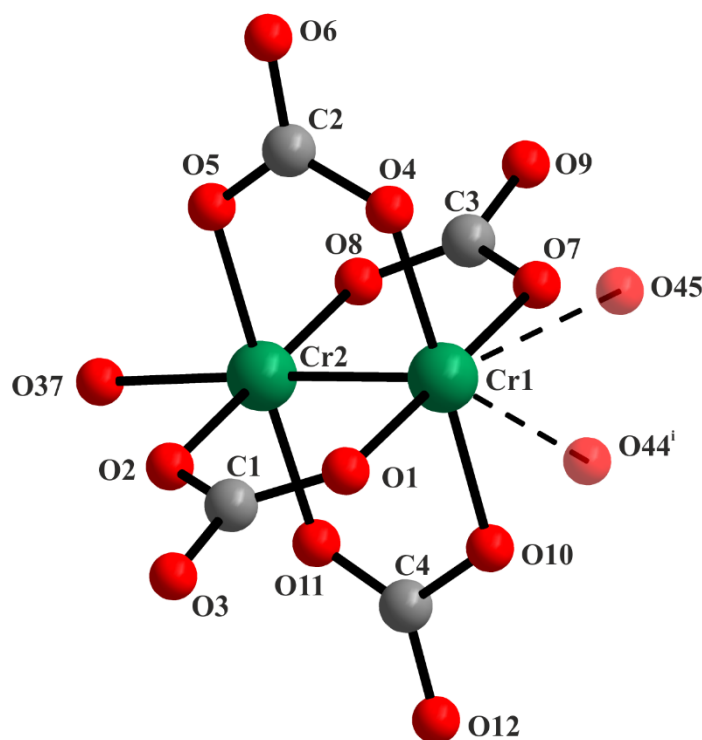


Abb. 8-15: Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SiO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Die Cr—O-Abstände zwischen den Chromatomen und den Sauerstoffen der Carbonatgruppen liegen zwischen 1,982(1) und 2,060(1) Å. Die Cr—O-Abstände zu den Wassermolekülen sind mit 2,200(1) bis 2,262(1) Å etwas größer. Zwischen den Chromatomen und den Sauerstoffen der Silikatgruppe betragen die Cr—O-Abstände 2,253(1) bis 2,371(1) Å. Es ergeben sich typische, nahezu rechtwinklige bzw. gestreckte O—Cr—O-Winkel von 86,09(2) bis 96,09(2)° bzw. zwischen 176,04(3) und 179,19(3)° sowie typische Cr—Cr—O-Winkel zwischen 87,50(2) und 90,20(2)° zu den Carbonatgruppen bzw. zwischen 175,77(3) und 179,21(3)° zu den Wassermolekülen. Zu den axialen Sauerstoffen des Silikats betragen die O—Cr—O-Winkel 72,70(2) bis 76,91(2)° bzw. 105,69(2) bis 109,39(3)°. Die Cr—Cr—O-Winkel zu den axialen Sauerstoffen der Silikats nehmen Werte zwischen 154,71(2) und 158,12(2)° an. Für die Carbonate ergeben sich C—O-Abstände zwischen 1,197(1) und 1,425(1) Å sowie O—C—O-Winkel zwischen 113,52(3) und 128,97(4)°, die für Carbonatgruppen charakteristisch sind^[10]. Die Atomabstände sowie Bindungswinkel in der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit für Cr1—Cr2 sind in Tabelle 8-7 aufgelistet. Die Bindungslängen sowie -winkel aller weiteren $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten befinden sich im Anhang (s. Anhang A2 S.112-116). In den hier beschriebenen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragmenten zeigen sich die für zweikernige Cr^{2+} -Komplexe typischen Atomabstände und Bindungswinkel^[11], die vergleichbar sind mit den Abständen und Winkeln in der $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Einheit der Cäsiumstruktur (s. Kapitel 8.2.2).

Tab. 8-7: Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 — Cr2	2,335(1)	Cr2 — O5	2,047(1)	C2 — O5	1,311(1)
Cr1 — O1	2,027(1)	Cr2 — O8	1,999(1)	C2 — O6	1,231(1)
Cr1 — O4	2,014(1)	Cr2 — O11	2,012(1)	C3 — O7	1,352(1)
Cr1 — O7	2,035(1)	Cr2 — O37	2,200(1)	C3 — O8	1,260(1)
Cr1 — O10	2,011(1)	C1 — O1	1,310(1)	C3 — O9	1,313(1)
Cr1 — O44 ⁱ	2,258(1)	C1 — O2	1,318(1)	C4 — O10	1,425(1)
Cr1 — O45	2,351(1)	C1 — O3	1,285(1)	C4 — O11	1,207(1)
Cr2 — O2	2,011(1)	C2 — O4	1,298(1)	C4 — O12	1,286(1)
Cr1 — Cr2 — O37	175,77(3)	O1 — Cr1 — O4	91,62(2)		
Cr2 — Cr1 — O1	90,20(2)	O1 — Cr1 — O7	179,19(3)		
Cr1 — Cr2 — O2	88,14(2)	O1 — Cr1 — O10	87,47(2)		
Cr2 — Cr1 — O4	88,72(2)	O4 — Cr1 — O7	88,82(2)		
Cr1 — Cr2 — O5	88,86(2)	O4 — Cr1 — O10	178,21(2)		
Cr2 — Cr1 — O7	89,14(2)	O7 — Cr1 — O10	92,07(2)		
Cr1 — Cr2 — O8	88,96(2)	O1 — Cr1 — O44 ⁱ	72,70(2)		
Cr2 — Cr1 — O10	89,74(2)	O1 — Cr1 — O45	106,45(2)		
Cr1 — Cr2 — O11	88,30(2)	O4 — Cr1 — O44 ⁱ	107,65(2)		
Cr2 — Cr1 — O44 ⁱ	156,27(2)	O4 — Cr1 — O45	73,19(2)		
Cr2 — Cr1 — O45	155,42(2)	O7 — Cr1 — O44 ⁱ	107,80(3)		
O1 — C1 — O2	120,10(4)	O7 — Cr1 — O45	74,32(2)		
O1 — C1 — O3	119,35(4)	O10 — Cr1 — O44 ⁱ	73,56(2)		
O2 — C1 — O3	120,49(4)	O10 — Cr1 — O45	108,56(2)		
O4 — C2 — O5	119,22(4)	O44 — Cr1 — O45	48,28(2)		
O4 — C2 — O6	122,42(4)	O2 — Cr2 — O5	89,49(2)		
O5 — C2 — O6	118,34(4)	O2 — Cr2 — O8	176,53(3)		
O7 — C3 — O8	120,69(4)	O2 — Cr2 — O11	89,65(2)		
O7 — C3 — O9	117,49(4)	O2 — Cr2 — O37	94,32(2)		
O8 — C3 — O9	121,53(4)	O5 — Cr2 — O8	88,54(2)		
O10 — C4 — O11	118,71(4)	O5 — Cr2 — O11	177,06(2)		
O10 — C4 — O12	112,31(4)	O5 — Cr2 — O37	94,60(2)		
O11 — C4 — O12	128,97(4)	O8 — Cr2 — O11	92,17(2)		
O11 — Cr2 — O37	88,27(2)	O8 — Cr2 — O37	88,69(2)		

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Fragmente sind über Carbonatgruppen untereinander verbrückt, wobei sechs Paddlewheel-Einheiten einen Ring ausbilden. Ein solcher Ring ist in Abbildung 8-16 gezeigt. Die O–Cr–O-Winkel sind annähernd gestreckt, wodurch ein Sechseck ausbildet mit den Sauerstoffatomen auf den Ecken. Die Cr–O–Cr-Winkel liegen zwischen $114,27(2)$ und $116,78(3)^\circ$ und sind in Tabelle 8-8 zusammengefasst. Das Sechseck ist dabei nicht planar, sondern bildet eine Art Sesselkonformation aus (s. Abb. 8-6).

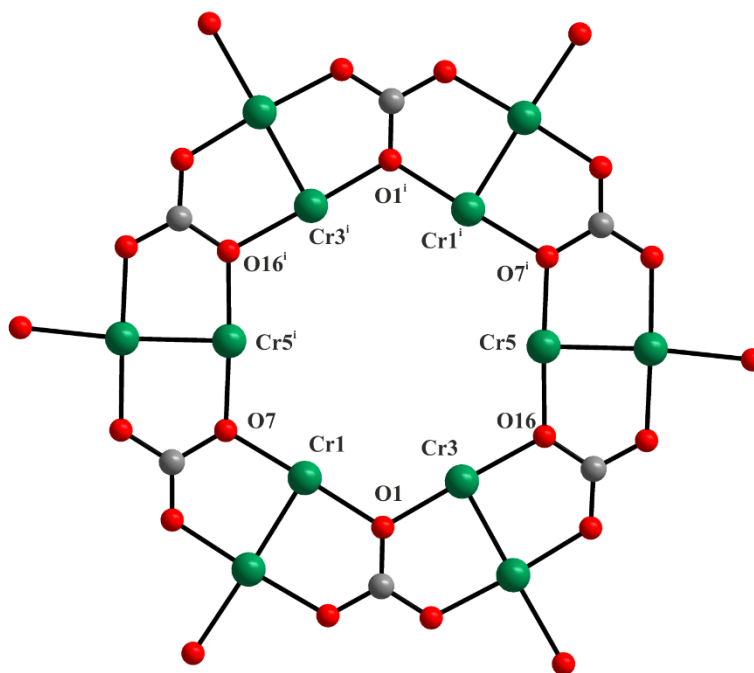


Abb. 8-16: Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung ausgewählter O–Cr–O-Winkel in



Tab. 8-8: O–Cr–O-Winkel in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 – O1 – Cr3	116,78(3)	Cr3 – O19 – Cr11	114,33(3)
Cr3 – O16 – Cr5	116,12(3)	Cr5 – O22 – Cr7	115,37(2)
Cr1 – O7 – Cr5 ⁱ	115,48(2)	Cr5 – O25 – Cr11	114,79(2)
Cr1 – O4 – Cr7 ⁱ	115,65(3)	Cr7 – O28 – Cr9	115,23(3)
Cr1 – O10 – Cr9	116,43(2)	Cr7 ⁱ – O31 – Cr11	115,55(3)
Cr3 – O13 – Cr9	114,52(2)	Cr9 ⁱ – O34 – Cr11	114,27(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Von den zuvor beschriebenen Ringen sind vier in der Struktur vorhanden. Jeweils zwei kreuzen sich in der Cr—Cr-Bindung, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk zu einer $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Einheit mit sphärischer Gestalt zusammensetzt. In Abbildung 8-17 ist die auftretende Einheit im $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zu sehen.

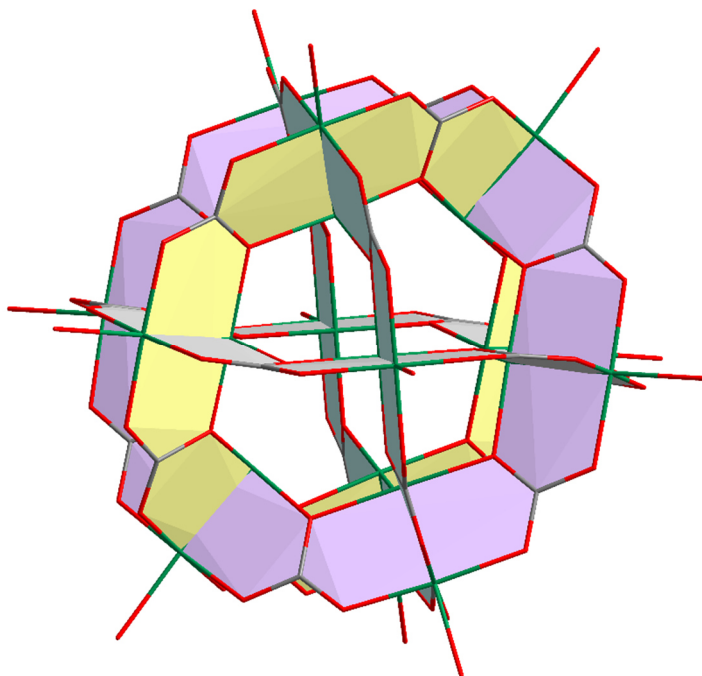


Abb. 8-17: Aufbau der vier $\text{Cr}_6(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ringe in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Die umgebenden Carbonatsauerstoffe der inneren Chromatome nehmen die Gestalt eines Rhombenkuboktaeders an (s. Abb. 8-18).

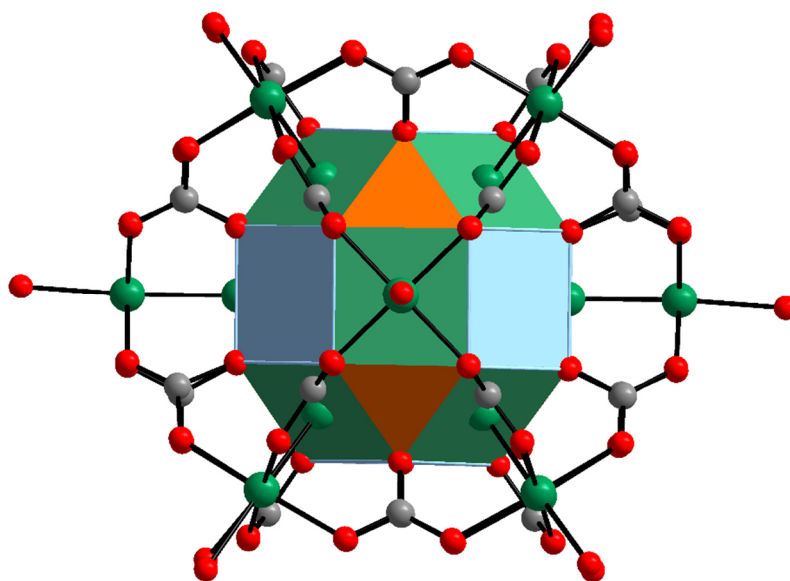


Abb. 8-18: Rhombenkuboktaeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Die Carbonatsauerstoffe, die an den äußeren Chromatomen koordinieren, bilden einen großen Rhombenkuboktaeder (s. Abb. 8-19).

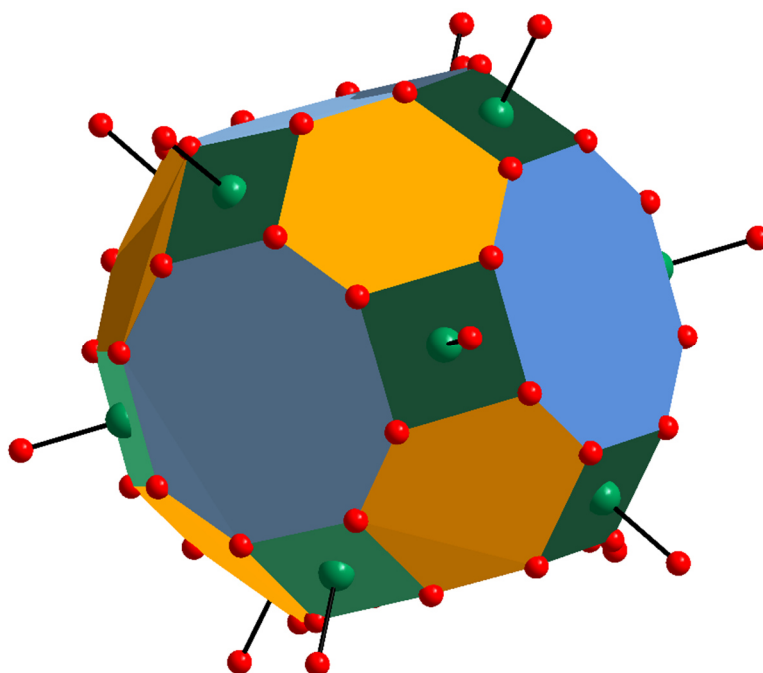


Abb. 8-19: Großer Rhombenkuboktaeder in $Rb_4[Cr_{24}(CO_3)_{24}(H_2O)_{12}]SiO_4 \cdot 12 H_2O$

Im Zentrum des großen Rhombenkuboktaeders befindet sich ein Silikat. Das Siliciumatom liegt auch in dieser Struktur im Inversionszentrum. Umgebend ordnen sich insgesamt acht Sauerstoffe würfelförmig an. Diese acht Sauerstofflagen sind fehlgeordnet und statistisch zur Hälfte besetzt. Als Koordinationspolyeder treten zwei sich gegenseitig durchdringende Tetraeder auf (s. Abb. 8-20).

Die Si—O-Abstände liegen zwischen 1,568(1) und 1,643(1) Å, die O—O-Abstände zwischen 2,567(1) und 2,671(1) Å. Es bilden sich charakteristische O—Si—O-Tetraederwinkel zwischen 106,13(3) und 112,45(2)°. Alle auftretende Abstände und Winkel im SiO_4^{4-} sind vergleichbar mit denen der Cäsiumstruktur und in Tabelle 8-9 zusammengefasst.

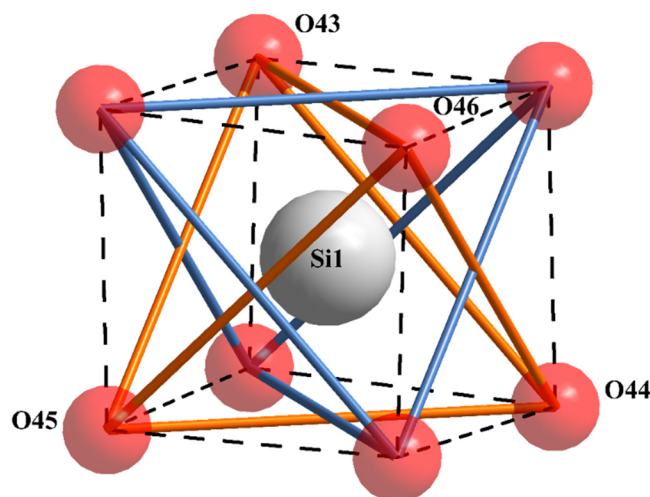


Abb. 8-20: Tetraedrischer Koordinationspolyeder des Siliciums in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Tab. 8-9: Atomabstände des Silikats [\AA] in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Si1 – O43	1,641(1)	O43 – Si1 – O44	108,81(3)
Si1 – O44	1,643(1)	O43 – Si1 – O45	109,03(3)
Si1 – O45	1,600(1)	O43 – Si1 – O46	112,45(2)
Si1 – O46	1,568(1)	O44 – Si1 – O45	108,85(3)
O43 – O44	2,671(1)	O44 – Si1 – O46	106,13(3)
O43 – O45	2,639(1)	O45 – Si1 – O46	111,44(3)
O43 – O46	2,668(1)		
O44 – O45	2,638(1)		
O44 – O46	2,567(1)		
O45 – O46	2,617(1)		

Die Elementarzelle von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 8-21 in b -Richtung gezeigt. Pro Elementarzelle ist eine $[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ -Einheit, eine fehlgeordnete Silikatgruppe (SiO_4^{4-}), vier Rubidiumatome sowie zwölf Kristallwasser vorhanden. Die genaue Anzahl an Kristallwassermolekülen konnte dabei nicht eindeutig zugeordnet werden. Insgesamt wird die Struktur über zahlreiche Wasserstoffbrücken der endständigen Wassermoleküle der Paddlewheel-Einheiten und der freien Kristallwassermoleküle vernetzt. Eine genaue Zuordnung der Wasserstoffbrücken ist auf Grund der unklaren Anzahl an Kristallwassermolekülen, sowie der nichtlokalisierten Wasserstoffatome nicht möglich.

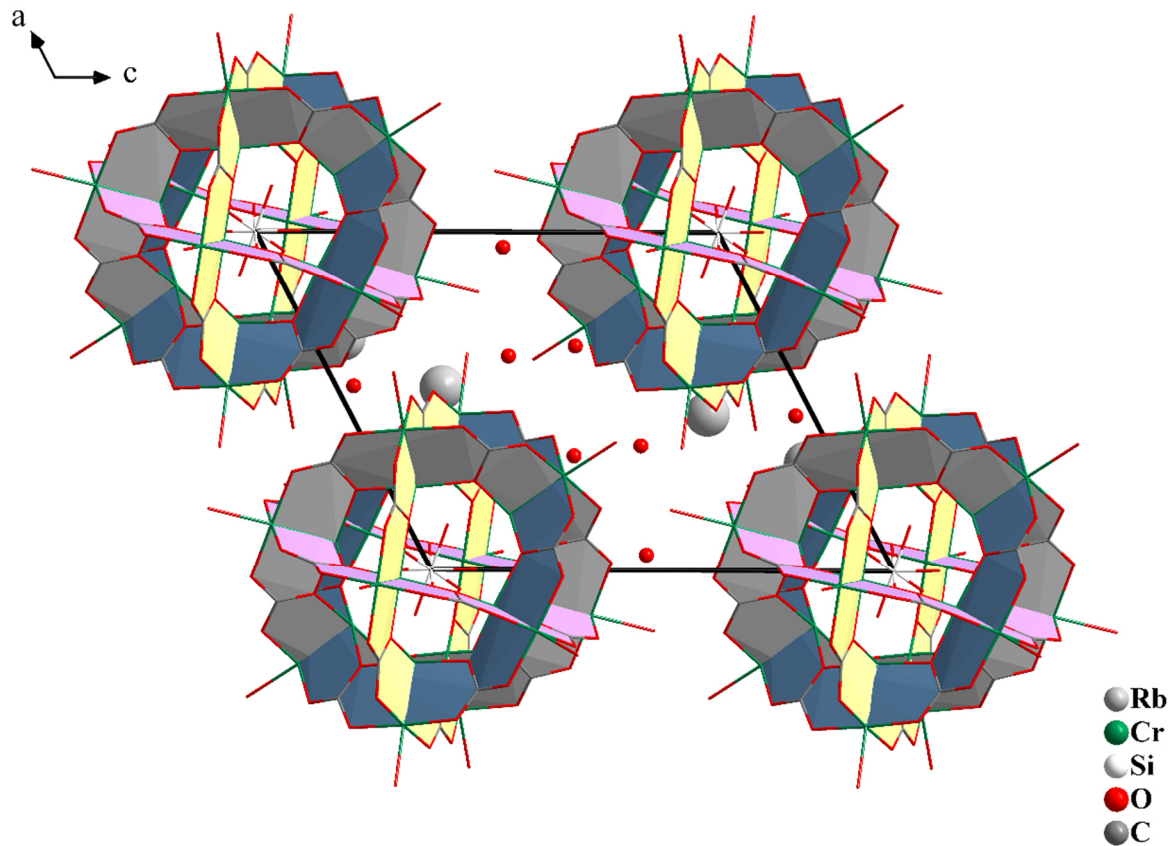


Abb. 8-21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ entlang $[010]$

In der Elementarzelle sind zwei kristallografisch unterscheidbare Rubidiumatome vorhanden. Rb1 wird von insgesamt 7+3 Sauerstoffatomen umgeben, wovon fünf Sauerstoffe zu Carbonatgruppen, drei zu Kristallwassermolekülen und zwei zu endständigen Wassermolekülen der Paddlewheel-Einheiten gehören (s. Abb. 8-22).

Die sieben kürzeren Rb1—O-Atomabstände liegen zwischen 2,979(1) und 3,189(1) Å. Etwas weiter entfernt befinden sich drei weitere Sauerstoffe zwischen 3,263(1) und 3,380(2) Å. Die Rb1—O-Atomabstände sind in Tabelle 8-10 zusammengefasst. Als Koordinationspolyeder ergibt sich ein stark verzerrtes, zweifach überkapptes, (O23, O48) tetragonales Prisma (s. Abb. 8-23).

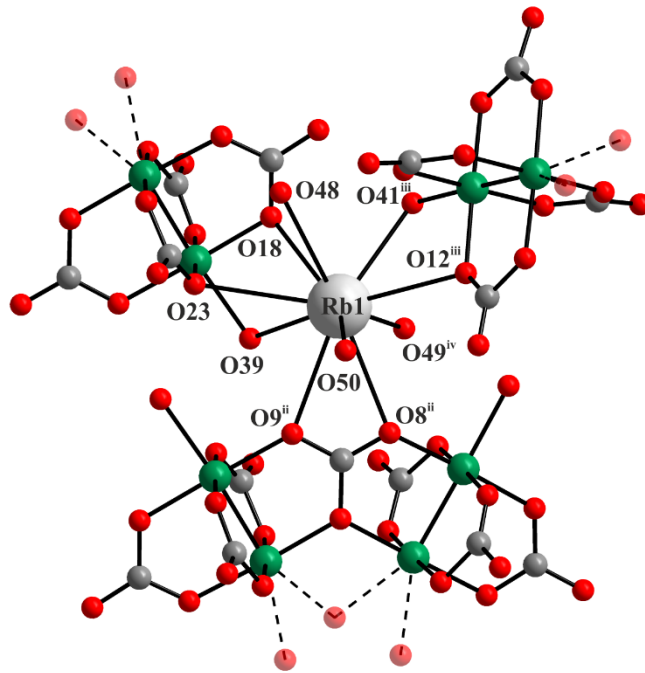


Abb. 8-22: Rb1-Umgebung in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

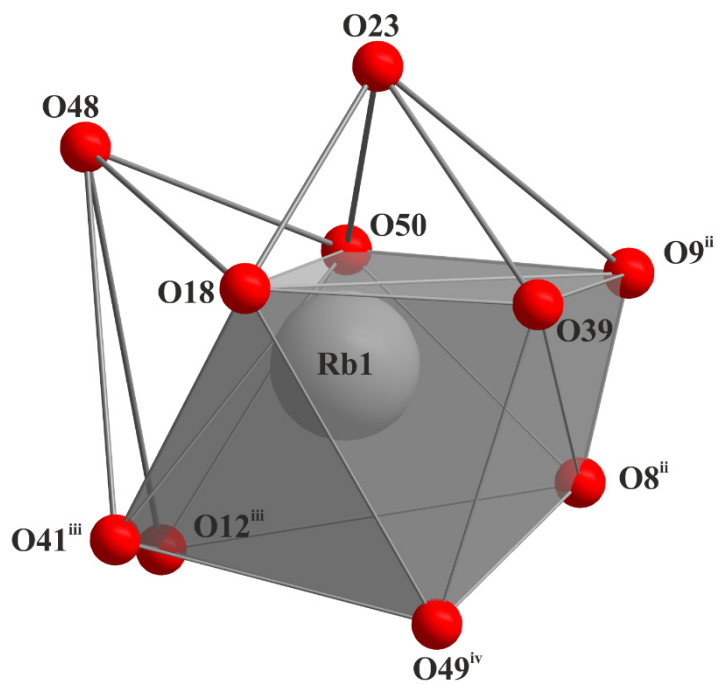


Abb. 8-23: Rb1-Koordinationspolyeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Tab. 8-10: Atomabstände der Rb1- und Rb2-Koordination [\AA] für $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Rb1-Koordination:

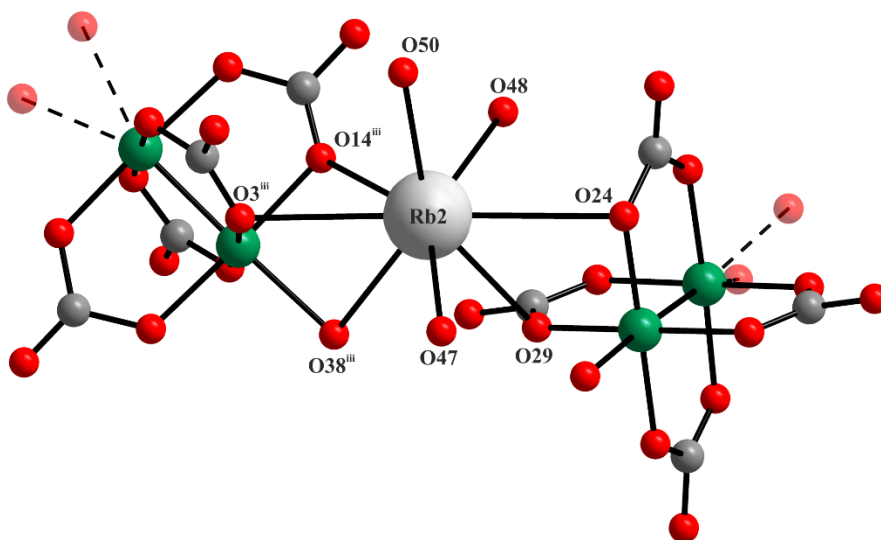
Rb1 — O8 ⁱⁱ	3,117(1)	Rb1 — O39	3,189(1)
Rb1 — O9 ⁱⁱ	3,140(1)	Rb1 — O41 ⁱⁱⁱ	3,036(1)
Rb1 — O12 ⁱⁱⁱ	3,263(1)	Rb1 — O48	3,380(2)
Rb1 — O18	3,002(1)	Rb1 — O49 ^{iv}	3,028(2)
Rb1 — O23	3,351(1)	Rb1 — O50	2,979(1)

Rb2-Koordination:

Rb2 — O3 ⁱⁱⁱ	3,156(1)	Rb2 — O38 ⁱⁱⁱ	3,203(1)
Rb2 — O14 ⁱⁱⁱ	3,185(1)	Rb2 — O47	2,705(1)
Rb2 — O24	3,297(1)	Rb2 — O48	2,967(1)
Rb2 — O29	3,044(1)	Rb2 — O50	2,894(2)

Symmetrieoperationen: ii) $x+1, y+1, z$; iii) $-x+1, -y, -z$; iv) $-x+1, -y+1, -z$

Rb2 weist eine Koordinationssphäre von 8 auf und ist von vier Carbonatsauerstoffen, von drei Kristallwassermolekülen und von einem endständigen Wassermolekül einer Paddlewheel-Einheit umgeben (s. Abb. 8-24). Die Rb2—O-Atomabstände liegen zwischen 2,705(1) und 3,297(1) \AA und sind in Tabelle 8-10 aufgelistet. Als Koordinationspolyeder ergibt sich ein stark verzerrtes, zweifach überkapptes (O3^{iii} , O24), trigonales Prisma (s. Abb. 8-25).

Abb. 8-24: Rb2-Umgebung in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

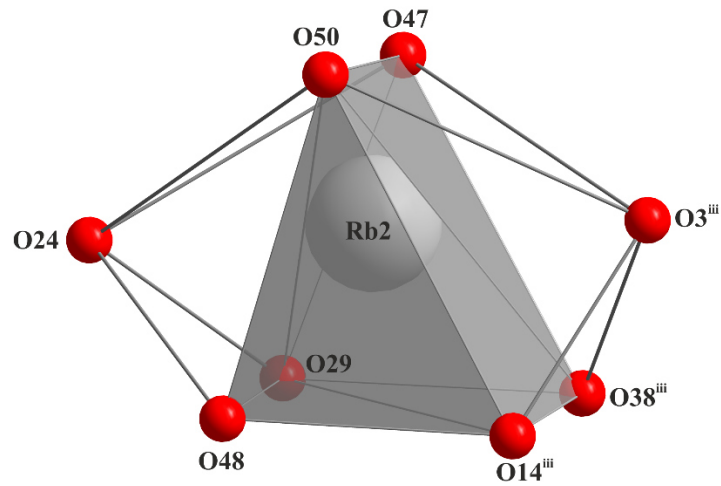


Abb. 8-25: Rb2-Koordinationspolyeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

9 Zusammenfassung

Im Vordergrund der Arbeit stand die Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer, bislang nicht beschriebener Tetracarbonatodichrom(II)-Komplexe. Dabei gelang die Synthese und strukturelle Aufklärung von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Die Strukturlösung dieser Verbindung gelang in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 7,067(2) \text{ \AA}$, $b = 7,641(2) \text{ \AA}$, $c = 10,942(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101,45(2)^\circ$, $\beta = 102,87(3)^\circ$, $\gamma = 113,69(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 499,3(3) \text{ \AA}^3$. In der Struktur treten $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ -Einheiten auf, die einen typischen Paddlewheel-Aufbau zeigen. Zwei gegenüberliegende Carbonatgruppen verbrücken die Paddlewheel-Einheiten mit weiteren einkernigen $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Einheiten, wodurch sich Ketten aus abwechselnden einkernigen und zweikernigen Cr^{2+} -Einheiten bilden.

Weiterhin gelang die strukturelle Aufklärung von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Auch hier liegt Chrom in der Oxidationsstufe +2 vor und es zeigt sich ein typischer Paddlewheel-Aufbau. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 14,109(3) \text{ \AA}$, $b = 15,535(3) \text{ \AA}$, $c = 15,598(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 60,95(2)^\circ$, $\beta = 89,18(2)^\circ$, $\gamma = 63,45(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 2582,1(13) \text{ \AA}^3$. In dieser Struktur werden zwölf Dichrom(II)-Einheiten über insgesamt 24 Carbonatgruppen verbrückt, wobei jeweils ein Sauerstoff der Carbonatgruppe zwei Paddlewheel-Einheiten verbrückt. Dies ermöglicht die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit einer sphärischen Gestalt.

Das im $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ gebildete Netzwerk wird auch bei $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ gefunden. Die Rubidiumverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 14,117(4) \text{ \AA}$, $b = 15,274(4) \text{ \AA}$, $c = 15,877(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 102,95(2)^\circ$, $\beta = 108,28(2)^\circ$, $\gamma = 115,17(2)^\circ$ und einem Zellvolumen von $V_{EZ} = 2675(17) \text{ \AA}^3$.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die spektroskopische Untersuchung von Chrom(II)acetat-Dihydrat. Dieses wurde zunächst durch Reduktion mit amalgamiertem Zink aus Chrom(III)chlorid-Hexahydrat und Natriumacetat-Trihydrat synthetisiert. Zur Überprüfung der

Reinheit wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, aus dem mit Hilfe der von COTTON et al.^[81] ermittelten Raumgruppe eine Lösung der Kristallstruktur gelang. Das in dieser Arbeit verwendete, pulverförmige Chrom(II)acetat-Dihydrat kann als phasenrein angesehen werden°.

Von Chrom(II)acetat-Dihydrat wurden IR- und Ramanspektren angefertigt. Die Banden für das Acetat-Ion konnten eindeutig zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Cr—Cr-Valenzschwingung zu 253 cm^{-1} berechnet wurde. Die quantenmechanischen Rechnungen führen zu dem Schluss, dass die Cr—Cr-Valenzschwingung im Ramanspektrum der schwachen Bande bei 236 cm^{-1} oder 274 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Damit liegt die Valenzschwingung deutlich unter der häufig angenommenen Bandenlage^[107] bei 548 cm^{-1} und bestätigt die Annahme von BONGARDT^[10] sowie MANNING und TROGLER^[105] dass die Bande niedrigeren Wellenzahlen zuzuordnen sei.

Desweiteren wurde durch Dehydratisierung des Chrom(II)acetat-Dihydrats das wasserfreie Chrom(II)acetat synthetisiert. Zur Bestimmung der Reinheit wurde aus den Einkristalldaten von COTTON et al.^[108] ein Röntgenpulverdiffraktogramm berechnet, welches mit den erhaltenen Reflexen des synthetisierten Produkts verglichen wurde. Der Vergleich zeigt, dass das Chrom(II)acetat phasenrein erhalten wurde. Auch das IR-Spektrum bestätigt, dass ein wasserfreies Chrom(II)acetat vorliegt. Sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum konnten die Banden für das Acetat-Ion eindeutig zugeordnet werden. Die Cr—Cr-Valenzschwingung kann im Ramanspektrum der Bande bei 226 cm^{-1} oder 284 cm^{-1} zugeordnet werden.

10 Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [2] J. N. Marx, *Org. Prep. Proc. Int.* **1973**, 5, 45.
- [3] K. L. Williamson, W. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4563.
- [4] T. Lübbers, H. J. Schäfer, *Synlett* **1990**, 44.
- [5] T. Lübbers, H. J. Schäfer, *Synlett* **1991**, 861.
- [6] G. Kovács, K. Micskei, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 9055.
- [7] C. H. Robinson, R. Henderson, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 565.
- [8] M. Ohno, N. Naruse, I. Terasawa, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, 49, 27.
- [9] E. J. Corey, J. E. Richman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5276.
- [10] Tim Bongardt, *Dissertation, Technische Universität Clausthal*, **2007**.
- [11] K.-D. Hungenberg, F. Bandermann, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 1423.
- [12] M. Lee, Y. Minoura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1975**, 71, 1649.
- [13] E. Preis, W. Dong, G. Brunklaus, U. Scherf, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1582.
- [14] M. K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4803.
- [15] G. R. Lorz, B. A. Trump, C. M. Brown, E. D. Bloch, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 8583.
- [16] J. Park, Z. Perry, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 28064.
- [17] S. S. Nagarkar, A. V. Desai, S. K. Ghosh, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2358.
- [18] D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8957.
- [19] F. A. Cotton, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2004.
- [20] R. Ouahes, J. Amiel, H. Suquet, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 7, 789.
- [21] R. Ouahes, H. Pezerat, J. Gayoso, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 7, 849.
- [22] R. Ouahes, B. Devallez, J. Amiel, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 7, 855.
- [23] R. Ouahes, Y. Maouche, M. C. Perucaud, P. Herpin, *C. R. l'Acad. Sci.* **1973**, C276, 281.
- [24] A. Adam, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1997**, 12, 120.
- [25] A. Adam, Y. Zheng, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, 620, 1707.
- [26] S. K. Arora, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1981**, 4, 345.
- [27] R. Leckerbusch, K. Recker, *J. Cryst. Growth* **1972**, 13/14, 276.
- [28] H. K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings*, Cambridge University Press, Cambridge, **1988**.

- [29] J. Bauer, *Dissertation, Universität Hannover*, **2003**.
- [30] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganische Chemie*, 103. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2017**.
- [31] A. Moreno, G. Juárez-Martínez, T. Hernández-Pérez, N. Batina, M. Mundo, A. McPherson, *J. Cryst. Growth* **1999**, 205, 375.
- [32] J. Bohm, K.-T. Wilke (Hrsg.) *Kristallzüchtung*, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- [33] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [34] *X-Area Version 1.37*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [35] *X-Shape*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [36] *X-Red32*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [37] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [38] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, 71, 3.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, 71, 3.
- [40] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281.
- [41] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [42] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 517.
- [43] P. Müller, *Crystal structure refinement. A crystallographer's guide to SHELXL*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [45] K. Brandenburg, *Diamond Version 3.2k*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.
- [46] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [47] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006*, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prag, **2013**.
- [48] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- [49] *WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2014**.
- [50] *Powder Diffraction File PDF-2 2014*, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, **2014**.
- [51] *OriginPro 2016G*, OriginLab Corporation, Northampton, **2016**.
- [52] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [53] *OPUS*, Bruker Optik GmbH, **2011**.

- [54] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [55] H. J. Brooke, *The Annals of Philosophy*, Band 6, London, **1823**.
- [56] E. Peligot, *C. R. Acad. Sci.* **1844**, 19, 609.
- [57] C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **1857**, 71, 449.
- [58] C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **1859**, 77, 88.
- [59] C. W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem.* **1861**, 82, 433.
- [60] W. Muthmann, W. Nagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 2009.
- [61] K. Lindner, E. Haller, H. Helwig, *Z. anorg. allg. Chem.* **1923**, 130, 209.
- [62] A. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1905**.
- [63] C. Brosset, *Ark. Kem. Mineralog. Geol.* **1945**, A20, 7.
- [64] H. Schäfer, H.-G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1967**, 353, 281.
- [65] H.-G. von Schnering, W. May, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 368.
- [66] E. Dorm, *Chem. Commun.* **1970**, 3, 1.
- [67] L. F. Dahl, E. Ishishi, R. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 1750.
- [68] F. A. Cotton, A. C. Price, R. C. Torralba, K. Vidyasagar, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 281.
- [69] V. G. Kuznetzov, P. A. Koz'min, *J. Struct. Chem.* **1963**, 4, 49.
- [70] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1953**, 539, 1.
- [71] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, 145, 1305.
- [72] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 326.
- [73] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 334.
- [74] F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 330.
- [75] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 227.
- [76] P. de Meester, S. R. Fletcher, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2575.
- [77] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J. F. de Wet, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 501.
- [78] E. Bannister, G. Wilkinson, *Chem. and Ind.* **1960**, 319.
- [79] T. A. Stephenson, E. Bannister, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 487, 2538.
- [80] F. Taha, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1032, 5406.
- [81] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Cryst.* **1971**, 27, 1664.
- [82] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2084.

- [83] F. A. Cotton, C. A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3728.
- [84] A. Noor, G. Glatz, R. Müller, M. Kaupp, S. Demeshko, R. Kempe, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 1149.
- [85] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fetting, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, 310, 844.
- [86] B. Weber, *Koordinationschemie*, Springer, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [87] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [88] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital interactions in chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, New Jersey, **2013**.
- [89] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [90] L. Gagliardi, B. O. Roos, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1599.
- [91] U. Radius, F. Breher, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3072.
- [92] F. A. Cotton, H. Chen, L. M. Daniels, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8980.
- [93] L. R. Ocone, B. P. Block, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 125.
- [94] M. R. Hatfield, *Inorg. Synth.* **1950**, 148.
- [95] A. I. Vogel, J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, 6. Aufl., Pearson Education, Harlow, **2000**.
- [96] C. G. Young, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 918.
- [97] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [98] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [99] T. Ida, M. Ando, H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 1311.
- [100] H. M. Rietveld, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225, 545.
- [101] F. A. Cotton, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3387.
- [102] A. M. Heyns, *J. Mol. Struct.* **1972**, 11, 93.
- [103] D. A. Edwards, D. Thompsett, J. M. Bellerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1761.
- [104] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4725.
- [105] M. C. Manning, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5311.
- [106] S. F. Rice, R. B. Wilson, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3425.
- [107] Y.-M. Huang, H.-R. Tsai, S.-H. Lai, S. J. Lee, I.-C. Chen, C. L. Huang, S.-M. Peng, W.-Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 13919.
- [108] F. A. Cotton, C. E. Rice, G. W. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4704.
- [109] W. R. King, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 18, 689.

- [110] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, J. F. Quesada, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4861.
- [111] T. Dahmen, R. Glaum, G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1990**, 586, 141.
- [112] M. A. Hitchman, M. Lichon, R. G. McDonald, P. W. Smith, R. Stranger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 8, 1817.
- [113] T. Miyanaga, I. Watanabe, S. Ikeda, *Chem. Lett.* **1988**, 17, 1073.
- [114] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [115] W. H. Baur, E. Halwax, H. Völlenkle, *Monatsh. Chem.* **1986**, 117, 793.
- [116] N.-P. Pook, *Dissertation, Technische Universität Clausthal*, **2012**.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
all	alle Daten
äq	äquatorial
as	asymmetrisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ax	axial
cSt	Centistoke
δ	Deformationsschwingung
D_{calc}	berechnete Dichte
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlung
eq	equal
et al.	et alii (und andere)
EZ	Elementarzelle
FIR	Fernes Infrarot
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
μ	Absorptionskoeffizient
MIR	mittleres Infrarot
ν	Valenzschwingung (Streckschwingung)
obs	observed
ρ	Rocking-Schwingung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	symmetrisch
SOF	Besetzungsfaktor
T	Temperatur
τ	Torsionsschwingung
Visk.	Viskosität
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle

Abbildungsverzeichnis

1-1	Typischer Paddlewheel-Aufbau von Dichrom(II)-Komplexen	1
1-2	Einige Koordinationsmöglichkeiten der Carbonatgruppe in Tetracarbonatochrom(II)-Komplexen	3
2-1	Schematische Darstellung zur Gelkristallisation in U-Rohren mit den Reaktionspartnern A und B	7
4-1	Vermutete Strukturformel der Molybdän(II)halogenide	13
4-2	Struktureller Aufbau einer $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ -Einheiten im $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$	14
4-3	Struktur des $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anions im $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	15
4-4	Aufbau des Kupfer(II)acetat-Dihydrats	15
4-5	Paddlewheel-Struktur von M_2 -Komplexen der Form $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2$	16
4-6	Bildung quadratisch-pyramidaler ML_5 -Fragmente aus einer M_2L_{10} -Einheit	18
4-7	Orbitalkorrelationsdiagramm für den Übergang einer oktaedrischen zur quadratisch-pyramidalen Geometrie der Liganden	19
4-8	Orbitalwechselwirkungsdiagramm für einen zweikernigen M_2L_{10} -Komplex	20
5-1	Aufbau des Paddlewheel-Moleküls von Chrom(II)acetat-Dihydrat	22
5-2	Jones-Reduktor zur Darstellung von Chrom(II)acetat-Dihydrat	24
5-3	Gemessene und berechnete Röntgenpulveraufnahme von Chrom(II)acetat-Dihydrat	26
5-4	Elementarzelle von Chrom(II)acetat-Dihydrat entlang $[010]$	28
5-5	Verkipfung der $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten entlang der c-Achse	29
5-6	Struktureller Aufbau des Chrom(II)acetat-Dihydrats	30
5-7	Jahn-Teller-verzernte Koordinationsumgebung des Chroms im Chrom(II)acetat-Dihydrat	32
5-8	(a) FT-IR- und (b) FT-Raman-Spektrum von Chrom(II)acetat-Dihydrat	33
6-1	Elementarzelle von Chrom(II)acetat entlang $[001]$	36
6-2	Aufbau des Paddlewheel-Moleküls von Chrom(II)acetat	37
6-3	Verknüpfungsmuster der Paddlewheel-Einheiten entlang der c-Achse im Chrom(II)acetat	38
6-4	Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm von Chrom(II)acetat	40

6-5	FT-MIR-Spektrum von Chrom(II)acetat und Chrom(II)acetat-Dihydrat	41
6-6	FT-Raman-Spektrum von Chrom(II)acetat und Chrom(II)acetat-Dihydrat	43
7-1	Filtration des $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	44
7-2	Mikroskopaufnahme des Einkristalls von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_3)_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	45
7-3	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entlang [100]	49
7-4	Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ -Einheit in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	50
7-5	Koordination der einkernigen $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Einheit in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	52
7-6	Jahn-Teller-verzerrter Koordinationspolyeder der $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Einheit	53
7-7	Koordinationspolyeder des Rubidiums in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	54
7-8	Kantenverknüpfung der Rubidiumpolyeder in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	54
7-9	Wasserstoffbrücken zwischen den zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ -Einheiten	55
7-10	Ausgewählte Wasserstoffbrücken in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	56
8-1	Versuchsablauf der Kristallisationsversuche in Gelen	57
8-2	Ausschnitt der gebildeten braunen Zone	58
8-3	Mikroskopaufnahme (a) und Aufnahme des selektierten Einkristalls (b) von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	59
8-4	Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	61
8-5	Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung ausgewählter O – Cr – O- Winkel in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	64
8-6	Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung der Sesselkonformation in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	65
8-7	Aufbau der vier $\text{Cr}_6(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ringe in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	65
8-8	Rhombenkuboktaeder in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	66
8-9	Großer Rhombenkuboktaeder in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	66
8-10	Tetraedrischer Koordinationspolyeder des Siliciums in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	67

8-11	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ entlang [100]	68
8-12	Cs1-Umgebung in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	69
8-13	Cs2-Umgebung in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	70
8-14	Mikroskopaufnahme des selektierten Einkristalls von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	71
8-15	Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	73
8-16	Teilausschnitt eines Ringes zur Veranschaulichung ausgewählter O – Cr – O-Winkel in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	76
8-17	Aufbau der vier $\text{Cr}_6(\text{CO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ringe in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	77
8-18	Rhombenkuboktaeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	77
8-19	Großer Rhombenkuboktaeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	78
8-20	Tetraedrischer Koordinationspolyeder des Siliciums in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	79
8-21	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ entlang [010]	80
8-22	Rb1-Umgebung in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	81
8-23	Rb1-Koordinationspolyeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	81
8-24	Rb2-Umgebung in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	82
8-25	Rb2-Koordinationspolyeder in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	83

Tabellenverzeichnis

2-1	Reinheiten und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen, Lösungsmittel und Gase	4
5-1	Vergleich der ermittelten Gitterparameter von Chrom(II)acetat-Dihydrat aus den Pulverdaten mit den Einkristalldaten von COTTON	27
5-2	Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren von Chrom(II)acetat-Dihydrat	29
5-3	Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für Chrom(II)acetat-Dihydrat	31
5-4	Zuordnung der beobachteten Banden des Chrom(II)acetat-Dihydrats	35
6-1	Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für Chrom(II)acetat	38
6-2	Zuordnung der beobachteten Banden des Chrom(II)acetats	42
7-1	Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	46
7-2	Lageparameter [Å] und Auslenkungsparameter U_{eq} [Å ²] für $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	47
7-3	Anisotrope Auslenkungsparameter [Å ³] für $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	48
7-4	Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ - und die $[\text{Cr}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Einheit im $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	51
7-5	Atomabstände der Rubidium-Koordination [Å] für $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	53
7-6	Atomabstände [Å] und -winkel [°] ausgewählter Wasserstoffbrücken in $\text{Rb}_2[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	56
8-1	Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	60
8-2	Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheit in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	63
8-3	Cr–O–Cr-Winkel in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	64
8-4	Atomabstände des Silikats [Å] in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	67
8-5	Atomabstände der Cs1- und Cs2-Koordination [Å] für $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	70
8-6	Kristallografische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$	72

8-7	Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] für die [Cr ₂ (CO ₃) ₄ (H ₂ O)] ⁴⁻ -Einheit in Rb ₄ [Cr ₂₄ (CO ₃) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂]SiO ₄ · 12 H ₂ O	75
8-8	O–Cr–O-Winkel in Rb ₄ [Cr ₂₄ (CO ₃) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂]SiO ₄ · 12 H ₂ O	76
8-9	Atomabstände des Silikats [Å] in Rb ₄ [Cr ₂₄ (CO ₃) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂]SiO ₄ · 12 H ₂ O	79
8-10	Atomabstände der Rb1- und Rb2-Koordination [Å] für Rb ₄ [Cr ₂₄ (CO ₃) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂]SiO ₄ · 12 H ₂ O	82

Anhang

A1 Weitere Daten zu $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

REM-EDX Messung

REM DSM Gemini 982 von ZEISS mit EDX-System von Thermofischer

Beschleunigungsspannung: 20 kV

Vergrößerung: 100

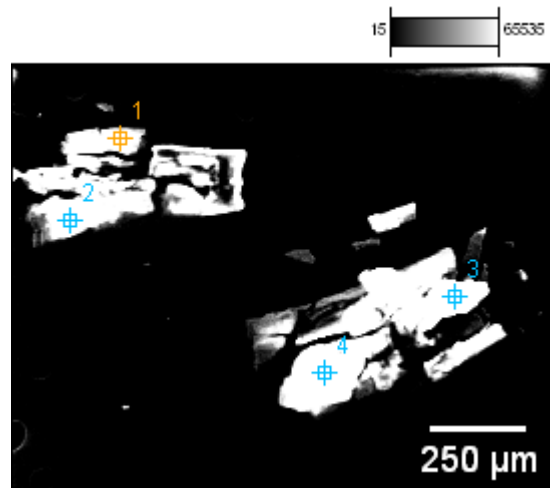


Abb. A 1: Bildaufnahme der für REM-EDX ausgewählten Kristalle

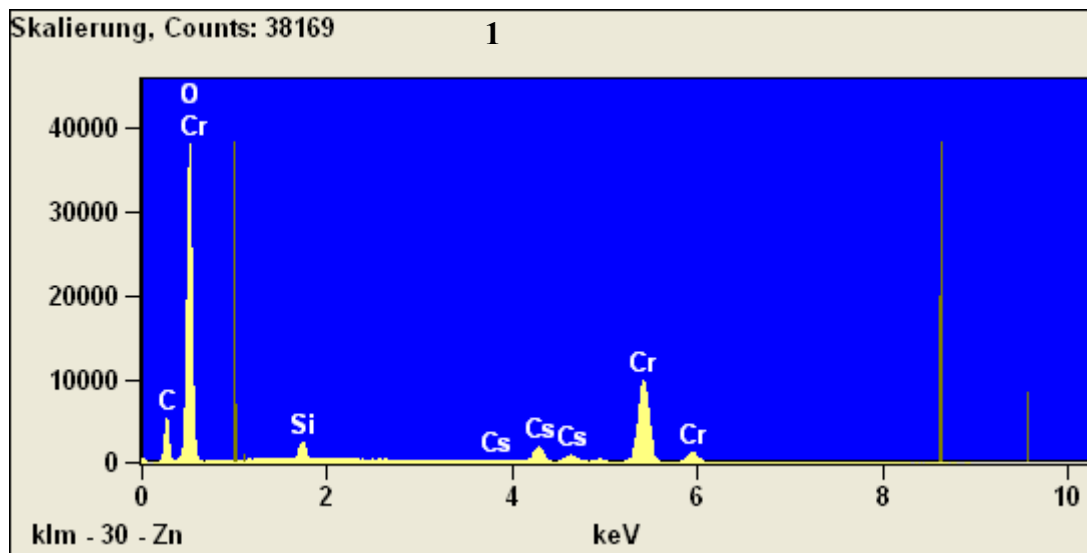


Abb. A 2: Gemessenes EDX-Spektrum (1)

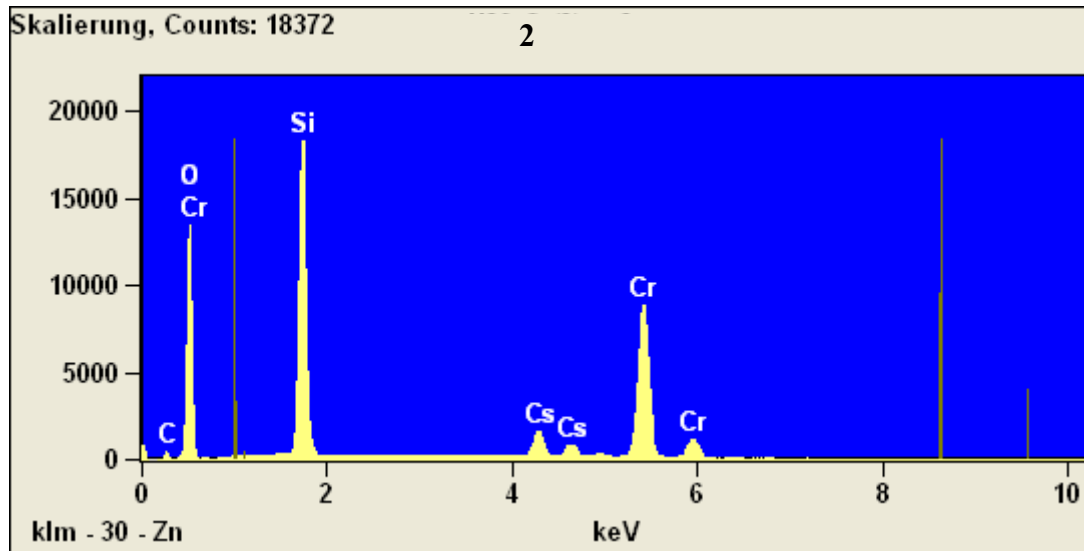


Abb. A 3: Gemessenes EDX-Spektrum (2)

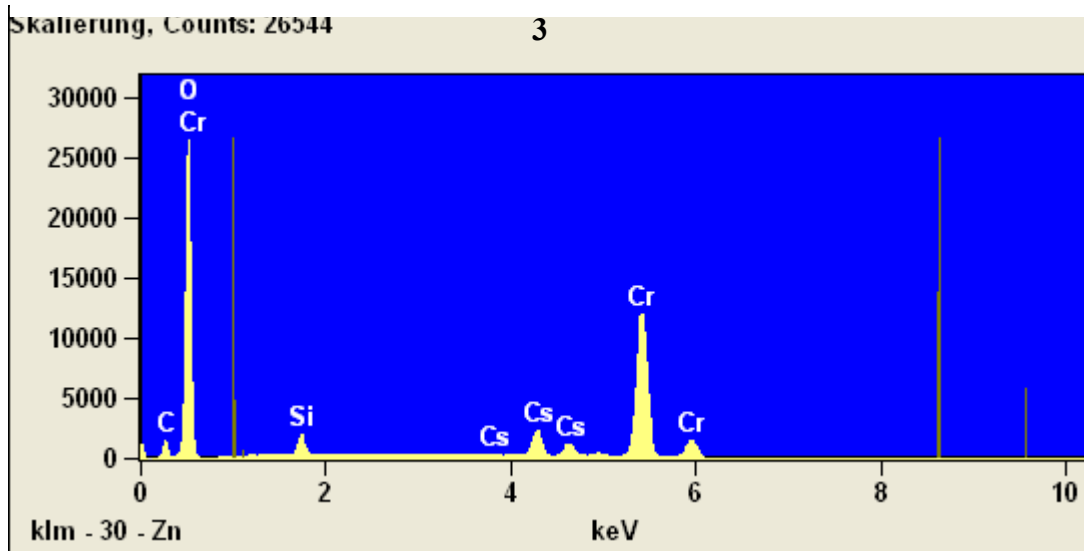


Abb. A 4: Gemessenes EDX-Spektrum (3)

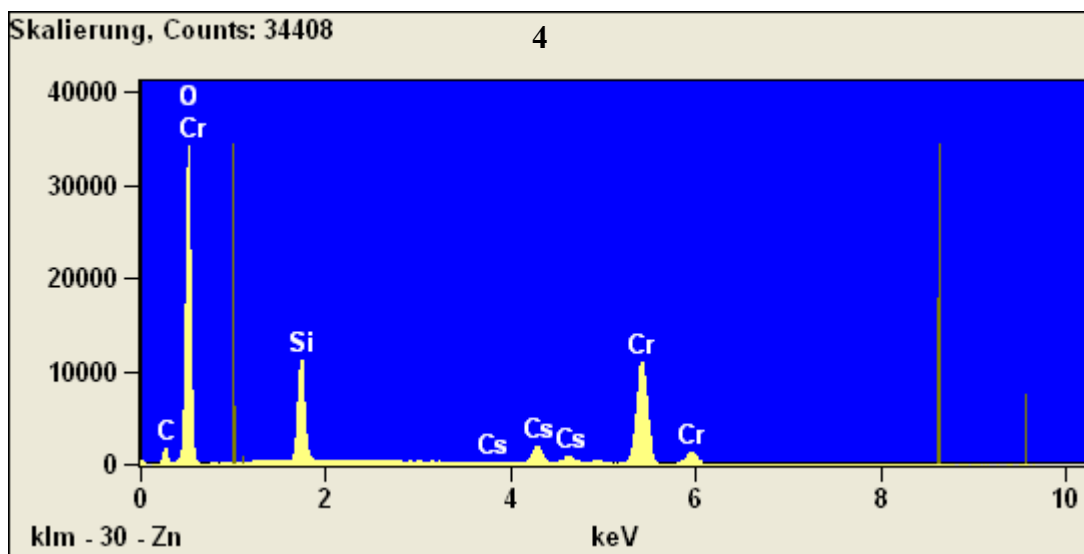


Abb. A 5: Gemessenes EDX-Spektrum (4)

Tab. A 1: Lageparameter von $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Atom	SOF	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Cs1		2i	0,6468(2)	-0,3305(2)	-0,0300(2)
Cs2		2i	0,2905(3)	0,6174(3)	-0,2970(3)
Cr1		2i	0,1871(3)	0,0231(3)	0,1118(3)
Cr2		2i	0,3134(3)	0,0411(4)	0,1882(3)
Cr3		2i	-0,0428(3)	0,2636(3)	-0,0737(3)
Cr4		2i	-0,0711(3)	0,4421(4)	-0,1230(3)
Cr5		2i	-0,2287(3)	0,2392(3)	-0,1850(3)
Cr6		2i	-0,3853(3)	0,4032(3)	-0,3116(3)
Cr7		2i	-0,0265(3)	0,0718(3)	-0,2467(3)
Cr8		2i	-0,0440(3)	0,1209(3)	-0,4153(3)
Cr9		2i	0,1607(3)	0,0960(3)	-0,1349(3)
Cr10		2i	0,2698(3)	0,1617(3)	-0,2275(3)
Cr11		2i	0,2031(3)	-0,1672(3)	-0,0619(3)
Cr12		2i	0,3404(3)	-0,2805(3)	-0,1037(3)
Si1		1a	0	0	0
O1		2i	0,0836(14)	0,1945(16)	0,0411(14)
O2		2i	0,2074(15)	0,2085(18)	0,1155(16)
O3		2i	0,0567(15)	0,3641(16)	-0,0001(15)
O4		2i	0,1270(16)	-0,0077(17)	0,2353(15)
O5		2i	0,2471(16)	0,0107(17)	0,3084(14)
O6		2i	0,1426(15)	-0,052(18)	0,3953(14)
O7		2i	0,2926(15)	-0,1464(17)	0,1854(14)
O8		2i	0,4137(15)	-0,1294(17)	0,2570(15)
O9		2i	0,4405(14)	-0,2990(15)	0,3030(16)
O10		2i	0,2533(14)	0,0534(14)	-0,0091(13)
O11		2i	0,3735(14)	0,0758(15)	0,0623(13)
O12		2i	0,3569(15)	0,1190(17)	-0,096(16)
O13		2i	0,0642(13)	0,2518(13)	-0,1594(13)
O14		2i	0,0360(14)	0,4283(14)	-0,2097(13)
O15		2i	0,1687(18)	0,3203(14)	-0,2544(17)

Atom	SOF	Wyckoff-Symbol	x	y	z
O16		2i	-0,1711(14)	0,3409(17)	-0,1911(15)
O17		2i	-0,3204(17)	0,4960(17)	-0,3144(14)
O18		2i	-0,1981(15)	0,5121(14)	-0,2376(14)
O19		2i	0,1489(14)	-0,2806(15)	-0,0121(13)
O20		2i	-0,1781(17)	0,4526(18)	-0,0342(18)
O21		2i	0,2784(14)	-0,3877(15)	-0,0554(14)
O22		2i	-0,1597(13)	0,2251(13)	-0,2970(12)
O23		2i	-0,3064(16)	0,3790(16)	-0,4152(15)
O24		2i	-0,1814(17)	0,2730(17)	-0,4590(14)
O25		2i	-0,3038(13)	0,2590(14)	-0,0798(14)
O26		2i	-0,4534(14)	0,4144(15)	-0,1993(14)
O27		2i	0,4371(15)	-0,3739(17)	0,0407(15)
O28		2i	0,0753(15)	0,1371(14)	-0,2643(15)
O29		2i	0,0531(16)	0,1882(16)	-0,4284(14)
O30		2i	0,1747(16)	0,2027(16)	-0,3553(15)
O31		2i	0,1047(16)	-0,076(16)	-0,2056(15)
O32		2i	0,089(17)	-0,0333(16)	-0,3656(15)
O33		2i	0,2408(16)	-0,1892(17)	-0,2456(13)
O34		2i	0,2612(14)	-0,0599(15)	-0,1114(13)
O35		2i	0,3677(14)	0,0037(13)	-0,2009(14)
O36		2i	0,3957(15)	-0,1706(16)	-0,1511(15)
O37		2i	0,4370(18)	0,059(2)	0,2549(19)
O38		2i	-0,096(2)	0,6134(17)	-0,167(2)
O39		2i	-0,5328(16)	0,5637(16)	-0,4278(17)
O40		2i	-0,057(2)	0,1654(17)	-0,5751(13)
O41		2i	0,3650(17)	0,2293(19)	-0,3245(17)
O42		2i	0,4722(19)	-0,3903(17)	-0,1443(19)
O43	0,5	2i	-0,064(3)	-0,004(3)	0,088(3)
O44	0,5	2i	0,054(2)	0,077(2)	-0,020(3)
O45	0,5	2i	-0,087(3)	0,055(3)	-0,102(3)
O46	0,5	2i	0,092(3)	-0,130(2)	0,040(3)

Atom	<i>SOF</i>	<i>Wyckoff-Symbol</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O47		2 <i>i</i>	0,6654(15)	-0,3824(16)	0,2037(15)
O48		2 <i>i</i>	0,489(3)	-0,190(3)	0,069(3)
O49		2 <i>i</i>	0,842(5)	-0,531(6)	0,162(4)
O50		2 <i>i</i>	-0,134(4)	0,808(3)	-0,358(4)
C1		2 <i>i</i>	0,119(2)	0,254(2)	0,053(2)
C2		2 <i>i</i>	0,170(2)	-0,012(2)	0,3135(17)
C3		2 <i>i</i>	0,387(2)	-0,198(2)	0,2523(18)
C4		2 <i>i</i>	0,328(2)	0,087(2)	-0,014(2)
C5		2 <i>i</i>	0,089(2)	0,333(3)	-0,206(2)
C6		2 <i>i</i>	-0,231(2)	0,455(2)	-0,2500(18)
C7		2 <i>i</i>	0,204(2)	-0,372(2)	-0,015(2)
C8		2 <i>i</i>	-0,2136(19)	0,291(2)	-0,391(2)
C9		2 <i>i</i>	0,3996(19)	-0,349(2)	0,1081(19)
C10		2 <i>i</i>	0,103(2)	0,180(2)	-0,3524(19)
C11		2 <i>i</i>	0,145(2)	-0,101(2)	-0,270(2)
C12		2 <i>i</i>	0,343(2)	-0,076(2)	-0,153(2)

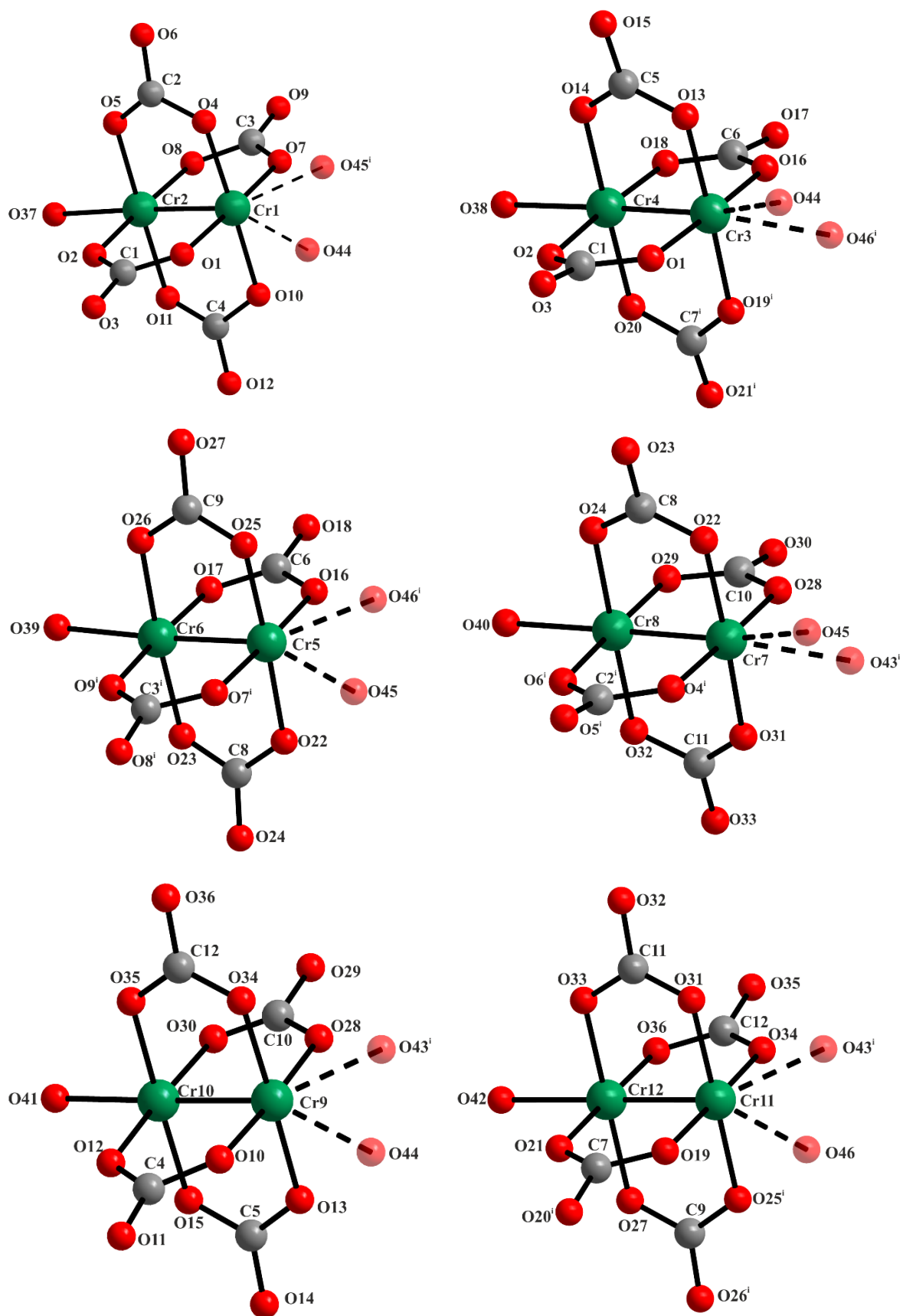


Abb. A 4: Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Tab. A 2: Atomabstände [\AA] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ -Einheiten in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 – Cr2	2,347(1)	Cr5 – Cr6	2,341(1)	Cr9 – Cr10	2,325(1)
Cr3 – Cr4	2,322(1)	Cr7 – Cr8	2,337(1)	Cr11 – Cr12	2,304(1)
Cr1 – O1	2,040(1)	Cr5 – O7 ⁱ	2,015(1)	Cr9 – O10	2,009(1)
Cr1 – O4	2,019(1)	Cr5 – O16	2,042(1)	Cr9 – O13	2,008(1)
Cr1 – O7	2,019(1)	Cr5 – O22	2,045(1)	Cr9 – O28	2,016(1)
Cr1 – O10	2,034(1)	Cr5 – O25	2,015(1)	Cr9 – O34	2,023(1)
Cr1 – O44	2,347(1)	Cr5 – O45	2,290(1)	Cr9 – O43 ⁱ	2,257(1)
Cr1 – O45 ⁱ	2,281(1)	Cr5 – O46 ⁱ	2,281(1)	Cr9 – O44	2,311(1)
Cr2 – O2	1,999(1)	Cr6 – O9 ⁱ	2,039(1)	Cr10 – O12	2,045(1)
Cr2 – O5	2,024(1)	Cr6 – O17	2,010(1)	Cr10 – O15	2,039(1)
Cr2 – O8	2,025(1)	Cr6 – O23	2,038(1)	Cr10 – O30	2,062(1)
Cr2 – O11	2,049(1)	Cr6 – O26	2,031(1)	Cr10 – O35	2,025(1)
Cr2 – O37	2,228(1)	Cr6 – O39	2,216(1)	Cr10 – O41	2,204(1)
Cr3 – O1	2,013(1)	Cr7 – O4 ⁱ	2,030(1)	Cr11 – O19	2,034(1)
Cr3 – O13	2,008(1)	Cr7 – O22	2,011(1)	Cr11 – O25 ⁱ	2,039(1)
Cr3 – O16	2,021(1)	Cr7 – O28	2,046(1)	Cr11 – O31	2,051(1)
Cr3 – O19 ⁱ	2,009(1)	Cr7 – O31	1,978(1)	Cr11 – O34	2,000(1)
Cr3 – O44	2,268(1)	Cr7 – O43 ⁱ	2,284(1)	Cr11 – O43 ⁱ	2,323(1)
Cr3 – O46 ⁱ	2,296(1)	Cr7 – O45	2,329(1)	Cr11 – O46	2,298(1)
Cr4 – O3	2,070(1)	Cr8 – O6 ⁱ	2,042(1)	Cr12 – O21	2,042(1)
Cr4 – O14	2,023(1)	Cr8 – O24	2,046(1)	Cr12 – O27	2,045(1)
Cr4 – O18	2,013(1)	Cr8 – O29	2,020(1)	Cr12 – O33	2,036(1)
Cr4 – O20	2,039(1)	Cr8 – O32	2,019(1)	Cr12 – O36	2,004(1)
Cr4 – O38	2,253(1)	Cr8 – O40	2,225(1)	Cr12 – O42	2,224(1)
C1 – O1	1,312(1)	C5 – O13	1,324(1)	C9 – O25 ⁱ	1,309(1)
C1 – O2	1,259(1)	C5 – O14	1,293(1)	C9 – O26 ⁱ	1,253(1)
C1 – O3	1,297(1)	C5 – O15	1,339(1)	C9 – O27	1,312(1)
C2 – O4	1,335(1)	C6 – O16	1,339(1)	C10 – O28	1,347(1)
C2 – O5	1,268(1)	C6 – O17	1,302(1)	C10 – O29	1,307(1)
C2 – O6	1,266(1)	C6 – O18	1,261(1)	C10 – O30	1,206(1)
C3 – O7	1,332(1)	C7 – O19	1,300(1)	C11 – O31	1,282(1)
C3 – O8	1,332(1)	C7 – O20 ⁱ	1,326(1)	C11 – O32	1,315(1)
C3 – O9	1,185(1)	C7 – O21	1,212(1)	C11 – O33	1,304(1)
C4 – O10	1,346(1)	C8 – O22	1,288(1)	C12 – O34	1,300(1)
C4 – O11	1,269(1)	C8 – O23	1,280(1)	C12 – O35	1,304(1)
C4 – O12	1,261(1)	C8 – O24	1,251(1)	C12 – O36	1,300(1)

Tab. A 3: O—Cr—O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten Cr1—Cr2, Cr3—Cr4 und Cr5—Cr6 in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

O1—Cr1—O4	91,92(1)	O1—Cr3—O13	87,63(1)	O7 ⁱ —Cr5—O22	87,80(2)
O1—Cr1—O10	88,50(2)	O1—Cr3—O19 ⁱ	91,40(2)	O7 ⁱ —Cr5—O25	91,58(2)
O4—Cr1—O7	87,37(2)	O13—Cr3—O16	92,37(2)	O16—Cr5—O22	91,85(2)
O7—Cr1—O10	92,12(1)	O16—Cr3—O19 ⁱ	88,48(1)	O16—Cr5—O25	88,62(2)
O1—Cr1—O7	177,92(2)	O1—Cr3—O16	177,09(2)	O7 ⁱ —Cr5—O16	176,89(3)
O4—Cr1—O10	177,44(2)	O13—Cr3—O19 ⁱ	177,48(2)	O22—Cr5—O25	177,18(2)
O1—Cr1—O44	72,87(1)	O1—Cr3—O44	75,10(2)	O7 ⁱ —Cr5—O45	74,03(2)
O4—Cr1—O45 ⁱ	75,85(2)	O13—Cr3—O44	74,45(2)	O16—Cr5—O46 ⁱ	74,25(1)
O7—Cr1—O45 ⁱ	74,17(2)	O16—Cr3—O46 ⁱ	74,27(2)	O22—Cr5—O45	75,81(1)
O10—Cr1—O44	74,50(1)	O19 ⁱ —Cr3—O46 ⁱ	74,77(2)	O25—Cr5—O46 ⁱ	74,46(1)
O1—Cr1—O45 ⁱ	107,56(2)	O1—Cr3—O46 ⁱ	108,50(2)	O7 ⁱ —Cr5—O46 ⁱ	108,79(2)
O4—Cr1—O44	108,03(1)	O13—Cr3—O46 ⁱ	107,75(2)	O16—Cr5—O45	108,88(2)
O7—Cr1—O44	109,22(1)	O16—Cr3—O44	107,70(2)	O22—Cr5—O46 ⁱ	108,34(1)
O10—Cr1—O45	106,42(2)	O19 ⁱ —Cr3—O44	107,55(2)	O25—Cr5—O45	106,67(2)
O44—Cr1—O45	47,21(1)	O44—Cr3—O46 ⁱ	46,88(1)	O45—Cr5—O46 ⁱ	47,42(1)
O2—Cr2—O5	91,76(1)	O3—Cr4—O14	89,94(1)	O9 ⁱ —Cr6—O23	88,40(2)
O2—Cr2—O11	86,68(2)	O3—Cr4—O20	89,82(2)	O9 ⁱ —Cr6—O26	90,67(2)
O5—Cr2—O8	88,43(2)	O14—Cr4—O18	92,09(2)	O17—Cr6—O23	90,51(2)
O8—Cr2—O11	92,99(1)	O18—Cr4—O20	88,11(1)	O17—Cr6—O26	90,07(2)
O2—Cr2—O37	91,37(2)	O3—Cr4—O38	89,81(2)	O9 ⁱ —Cr6—O39	95,31(2)
O5—Cr2—O37	93,20(2)	O14—Cr4—O38	90,46(2)	O17—Cr6—O39	88,68(2)
O8—Cr2—O37	92,48(2)	O18—Cr4—O38	92,55(2)	O23—Cr6—O39	94,34(2)
O11—Cr2—O37	89,00(1)	O20—Cr4—O38	90,71(2)	O26—Cr6—O39	90,44(1)
O2—Cr2—O8	176,16(2)	O3—Cr4—O18	176,88(2)	O9 ⁱ —Cr6—O17	175,93(3)
O5—Cr2—O11	177,38(2)	O14—Cr4—O20	178,80(2)	O23—Cr6—O26	175,21(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 4: O—Cr—O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ -Einheiten Cr7—Cr8, Cr9—Cr10 und Cr11—Cr12 in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

O4 ⁱ —Cr7—O22	88,86(2)	O10—Cr9—O13	89,01(2)	O19—Cr11—O25 ⁱ	89,00(2)
O4 ⁱ —Cr7—O31	91,54(2)	O10—Cr9—O34	90,51(2)	O19—Cr11—O31	91,45(1)
O22—Cr7—O28	91,49(2)	O13—Cr9—O28	92,57(2)	O25 ⁱ —Cr11—O34	90,67(2)
O28—Cr7—O31	87,96(2)	O28—Cr9—O34	87,84(2)	O31—Cr11—O34	88,83(2)
O4 ⁱ —Cr7—O28	177,49(3)	O10—Cr9—O28	176,76(2)	O19—Cr11—O34	177,85(2)
O22—Cr7—O31	176,67(2)	O13—Cr9—O34	178,44(2)	O25 ⁱ —Cr11—O31	178,74(2)
O4 ⁱ —Cr7—O45	74,55(1)	O10—Cr9—O44	75,78(2)	O19—Cr11—O46	74,22(2)
O22—Cr7—O45	75,54(1)	O13—Cr9—O44	73,48(2)	O25 ⁱ —Cr11—O46	73,64(1)
O28—Cr7—O43 ⁱ	72,41(1)	O28—Cr9—O43 ⁱ	73,51(2)	O31—Cr11—O43 ⁱ	72,73(1)
O31—Cr7—O43 ⁱ	74,90(1)	O34—Cr9—O43 ⁱ	74,03(2)	O34—Cr11—O43 ⁱ	72,95(2)
O4 ⁱ —Cr7—O43 ⁱ	109,83(2)	O10—Cr9—O43 ⁱ	108,70(2)	O19—Cr11—O43 ⁱ	109,17(2)
O22—Cr7—O43 ⁱ	108,05(1)	O13—Cr9—O43 ⁱ	107,53(2)	O25—Cr11—O43 ⁱ	108,23(2)
O28—Cr7—O45	107,95(2)	O28—Cr9—O44	107,38(1)	O31—Cr11—O46	107,62(1)
O31—Cr7—O45	107,75(2)	O34—Cr9—O44	107,83(2)	O34—Cr11—O46	107,72(2)
O43 ⁱ —Cr7—O45	48,26(1)	O43 ⁱ —Cr9—O44	47,66(1)	O43 ⁱ —Cr11—O46	49,54(1)
O6 ⁱ —Cr8—O24	88,20(2)	O12—Cr10—O15	89,01(2)	O21—Cr12—O27	88,54(2)
O6 ⁱ —Cr8—O32	89,84(2)	O12—Cr10—O35	91,54(2)	O21—Cr12—O33	89,84(2)
O24—Cr8—O29	91,29(2)	O15—Cr10—O30	90,40(2)	O27—Cr12—O36	92,02(2)
O29—Cr8—O32	90,56(2)	O30—Cr10—O35	88,99(2)	O33—Cr12—O36	89,57(2)
O6 ⁱ —Cr8—O40	91,87(2)	O12—Cr10—O41	95,38(1)	O21—Cr12—O42	90,83(2)
O24—Cr8—O40	91,48(2)	O15—Cr10—O41	88,49(2)	O27—Cr12—O42	90,42(1)
O29—Cr8—O40	90,94(2)	O30—Cr10—O41	88,25(2)	O33—Cr12—O42	90,39(2)
O32—Cr8—O40	90,93(1)	O35—Cr10—O41	92,39(2)	O36—Cr12—O42	91,41(2)
O6 ⁱ —Cr8—O29	177,16(3)	O12—Cr10—O30	176,31(2)	O21—Cr12—O36	177,69(2)
O24—Cr8—O32	176,94(2)	O15—Cr10—O35	178,91(2)	O27—Cr12—O33	178,20(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 5: Cr – Cr – O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten in
 $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 – Cr2 – O2	88,67(2)	Cr3 – Cr4 – O3	88,79(2)	Cr5 – Cr6 – O9 ⁱ	87,32(2)
Cr1 – Cr2 – O5	89,43(1)	Cr3 – Cr4 – O14	90,01(2)	Cr5 – Cr6 – O17	88,72(2)
Cr1 – Cr2 – O8	87,47(2)	Cr3 – Cr4 – O18	88,83(2)	Cr5 – Cr6 – O23	87,52(1)
Cr1 – Cr2 – O11	88,38(2)	Cr3 – Cr4 – O20	88,81(2)	Cr5 – Cr6 – O26	87,74(2)
Cr2 – Cr1 – O1	88,74(2)	Cr4 – Cr3 – O1	88,53(2)	Cr6 – Cr5 – O7 ⁱ	88,46(2)
Cr2 – Cr1 – O4	87,79(2)	Cr4 – Cr3 – O13	89,01(2)	Cr6 – Cr5 – O16	88,44(2)
Cr2 – Cr1 – O7	89,28(2)	Cr4 – Cr3 – O16	88,56(2)	Cr6 – Cr5 – O22	88,29(2)
Cr2 – Cr1 – O10	89,70(1)	Cr4 – Cr3 – O19 ⁱ	88,63(2)	Cr6 – Cr5 – O25	88,94(1)
Cr1 – Cr2 – O37	177,37(2)	Cr3 – Cr4 – O38	178,52(2)	Cr5 – Cr6 – O39	176,82(2)
Cr2 – Cr1 – O44	155,75(2)	Cr4 – Cr3 – O44	156,95(2)	Cr6 – Cr5 – O45	156,55(2)
Cr2 – Cr1 – O45 ⁱ	157,02(2)	Cr4 – Cr3 – O46 ⁱ	156,16(2)	Cr6 – Cr5 – O46 ⁱ	156,03(1)
Cr7 – Cr8 – O6 ⁱ	88,63(2)	Cr9 – Cr10 – O12	88,27(2)	Cr11 – Cr12 – O21	88,79(2)
Cr7 – Cr8 – O24	89,46(1)	Cr9 – Cr10 – O15	90,65(2)	Cr11 – Cr12 – O27	89,77(2)
Cr7 – Cr8 – O29	88,58(1)	Cr9 – Cr10 – O30	88,10(1)	Cr11 – Cr12 – O33	89,41(1)
Cr7 – Cr8 – O32	88,15(2)	Cr9 – Cr10 – O35	88,43(2)	Cr11 – Cr12 – O36	88,97(2)
Cr8 – Cr7 – O4 ⁱ	88,32(1)	Cr10 – Cr9 – O10	88,84(1)	Cr12 – Cr11 – O19	88,63(2)
Cr8 – Cr7 – O22	87,78(2)	Cr10 – Cr9 – O13	88,76(2)	Cr12 – Cr11 – O25 ⁱ	89,02(1)
Cr8 – Cr7 – O28	89,21(2)	Cr10 – Cr9 – O28	88,37(2)	Cr12 – Cr11 – O31	89,81(2)
Cr8 – Cr7 – O31	88,93(1)	Cr10 – Cr9 – O34	89,75(2)	Cr12 – Cr11 – O34	89,24(2)
Cr7 – Cr8 – O40	178,95(1)	Cr9 – Cr10 – O41	176,24(2)	Cr11 – Cr12 – O42	179,56(2)
Cr8 – Cr7 – O43 ⁱ	155,64(1)	Cr10 – Cr9 – O43 ⁱ	155,82(2)	Cr12 – Cr11 – O43 ⁱ	154,94(2)
Cr8 – Cr7 – O45	156,08(1)	Cr10 – Cr9 – O44	156,45(2)	Cr12 – Cr11 – O46	155,52(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 6: O – C – O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten in $\text{Cs}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

O1 – C1 – O2	122,65(3)	O13 – C5 – O14	121,89(3)	O25 – C9 – O26	120,41(3)
O1 – C1 – O3	117,34(3)	O13 – C5 – O15	119,90(3)	O25 – C9 – O27	119,39(3)
O2 – C1 – O3	119,96(3)	O14 – C5 – O15	118,17(3)	O26 – C9 – O27	120,16(2)
O4 – C2 – O5	119,55(3)	O16 – C6 – O17	116,11(2)	O28 – C10 – O29	116,69(2)
O4 – C2 – O6	117,91(2)	O16 – C6 – O18	118,04(3)	O28 – C10 – O30	118,80(3)
O5 – C2 – O6	121,92(3)	O17 – C6 – O18	125,83(3)	O29 – C10 – O30	124,42(3)
O7 – C3 – O8	114,94(3)	O19 – C7 – O20	116,50(3)	O31 – C11 – O32	118,81(2)
O7 – C3 – O9	120,92(3)	O19 – C7 – O21	123,56(3)	O31 – C11 – O33	123,37(3)
O8 – C3 – O9	124,14(3)	O20 – C7 – O21	119,83(3)	O32 – C11 – O33	117,82(3)
O10 – C4 – O11	121,24(3)	O22 – C8 – O23	117,18(3)	O34 – C12 – O35	120,46(3)
O10 – C4 – O12	116,97(2)	O22 – C8 – O24	123,84(2)	O34 – C12 – O36	119,10(3)
O11 – C4 – O12	121,48(2)	O23 – C8 – O24	118,97(3)	O35 – C12 – O36	120,30(3)

A2 Weitere Daten zu $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Tab. A 7: Lageparameter von $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Atom	SOF	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Rb1		2i	0,6817(3)	0,4036(3)	0,0686(3)
Rb2		2i	0,4619(3)	0,1260(3)	-0,2272(3)
Cr1		2i	0,0275(3)	-0,1824(3)	0,0797(3)
Cr2		2i	0,0451(3)	-0,3072(3)	0,1342(3)
Cr3		2i	0,2737(3)	0,0530(3)	0,1399(3)
Cr4		2i	0,4597(3)	0,0893(3)	0,2352(3)
Cr5		2i	0,2454(3)	0,2351(3)	0,0582(3)
Cr6		2i	0,4136(3)	0,3944(3)	0,0977(3)
Cr7		2i	0,0795(3)	0,0451(3)	-0,1753(3)
Cr8		2i	0,1337(3)	0,0760(3)	-0,2946(3)
Cr9		2i	0,1086(3)	-0,1352(3)	-0,0946(3)
Cr10		2i	0,1818(3)	-0,2289(3)	-0,1587(3)
Cr11		2i	0,1655(3)	0,1898(3)	0,2336(3)
Cr12		2i	0,2799(3)	0,3206(3)	0,3937(3)
Si1		1a	0	0	0
O1		2i	0,2028(15)	-0,0747(13)	0,1659(12)
O2		2i	0,2182(16)	-0,1967(14)	0,2196(14)
O3		2i	0,3809(12)	-0,0391(11)	0,2627(11)
O4		2i	-0,0096(14)	-0,1359(11)	0,1877(13)
O5		2i	0,0112(14)	-0,2526(12)	0,2442(11)
O6		2i	-0,0588(16)	-0,1651(14)	0,3027(14)
O7		2i	-0,1481(14)	-0,2923(11)	-0,0073(11)
O8		2i	-0,1288(14)	-0,4100(12)	0,0505(12)
O9		2i	-0,3101(13)	-0,4466(12)	-0,0395(11)
O10		2i	0,0676(14)	-0,2300(14)	-0,0256(11)
O11		2i	0,0801(15)	-0,3543(13)	0,0245(12)
O12		2i	0,1352(17)	-0,3231(14)	-0,0895(14)
O13		2i	0,2699(15)	-0,0373(13)	0,0213(13)
O14		2i	0,4428(12)	-0,0098(12)	0,1139(11)

Atom	SOF	Wyckoff-Symbol	x	y	z
O15		2i	0,3411(14)	-0,1258(13)	-0,0365(12)
O16		2i	0,3502(14)	0,1859(11)	0,1140(11)
O17		2i	0,5259(14)	0,2136(13)	0,2039(11)
O18		2i	0,5120(14)	0,3367(12)	0,1515(11)
O19		2i	0,2860(14)	0,1444(12)	0,2602(12)
O20		2i	0,4678(16)	0,1854(15)	0,3536(12)
O21		2i	0,3955(16)	0,2714(14)	0,4134(12)
O22		2i	0,2374(14)	0,1778(11)	-0,0714(11)
O23		2i	0,3985(14)	0,3318(11)	-0,0348(12)
O24		2i	0,2892(14)	0,2058(12)	-0,1903(12)
O25		2i	0,2635(13)	0,2971(12)	0,1944(12)
O26		2i	0,4229(14)	0,4511(12)	0,2292(12)
O27		2i	0,3708(14)	0,4231(13)	0,3454(10)
O28		2i	0,1543(13)	-0,0429(12)	-0,1641(12)
O29		2i	0,2020(13)	-0,0149(11)	-0,2832(13)
O30		2i	0,2261(14)	-0,1312(13)	-0,2248(14)
O31		2i	0,0731(13)	0,0893(11)	0,2807(10)
O32		2i	0,0231(14)	0,0582(13)	0,3979(12)
O33		2i	0,1835(14)	0,2108(12)	0,4356(12)
O34		2i	0,0508(14)	0,2382(11)	0,2157(12)
O35		2i	-0,0196(14)	0,3278(12)	0,2771(12)
O36		2i	0,1606(14)	0,3656(13)	0,3686(14)
O37		2i	0,0558(19)	-0,4328(15)	0,1742(16)
O38		2i	0,6378(14)	0,1231(15)	0,3200(13)
O39		2i	0,5820(15)	0,5418(11)	0,1398(13)
O40		2i	0,1791(18)	0,1097(18)	-0,4129(15)
O41		2i	0,2511(13)	-0,3212(12)	-0,2203(13)
O42		2i	0,3777(17)	0,4486(16)	0,5417(13)
O43	0,5	2i	0,134(2)	0,094(2)	0,086(2)
O44	0,5	2i	-0,079(3)	0,053(2)	-0,026(2)
O45	0,5	2i	-0,058(3)	-0,086(2)	0,040(2)

Atom	SOF	Wyckoff-Symbol	x	y	z
O46	0,5	2i	-0,002(3)	-0,054(2)	-0,098(2)
O47		2i	0,368(6)	0,12(5)	-0,407(5)
O48		2i	0,458(3)	0,146(2)	-0,0382(19)
O49		2i	0,141(3)	0,422(2)	-0,272(2)
O50		2i	0,682(2)	0,3307(17)	-0,1215(18)
O51		2i	0,3383(14)	0,6097(10)	0,4372(15)
O52		2i	0,046(2)	-0,179(2)	-0,5176(19)
C1		2i	0,268(3)	-0,104(2)	0,215(2)
C2		2i	-0,019(2)	-0,182(2)	0,2464(16)
C3		2i	-0,195(2)	-0,3832(18)	0,0051(17)
C4		2i	0,095(2)	-0,3102(2)	-0,0287(17)
C5		2i	0,356(2)	-0,056(2)	0,0342(17)
C6		2i	0,464(2)	0,244(2)	0,1578(18)
C7		2i	0,381(2)	0,2025(19)	0,3462(19)
C8		2i	0,317(2)	0,246(2)	-0,096(2)
C9		2i	0,356(2)	0,3956(17)	0,2614(17)
C10		2i	0,198(2)	-0,0619(18)	-0,2245(18)
C11		2i	0,0953(19)	0,1188(19)	0,3696(17)
C12		2i	0,067(2)	0,3130(18)	0,2923(19)

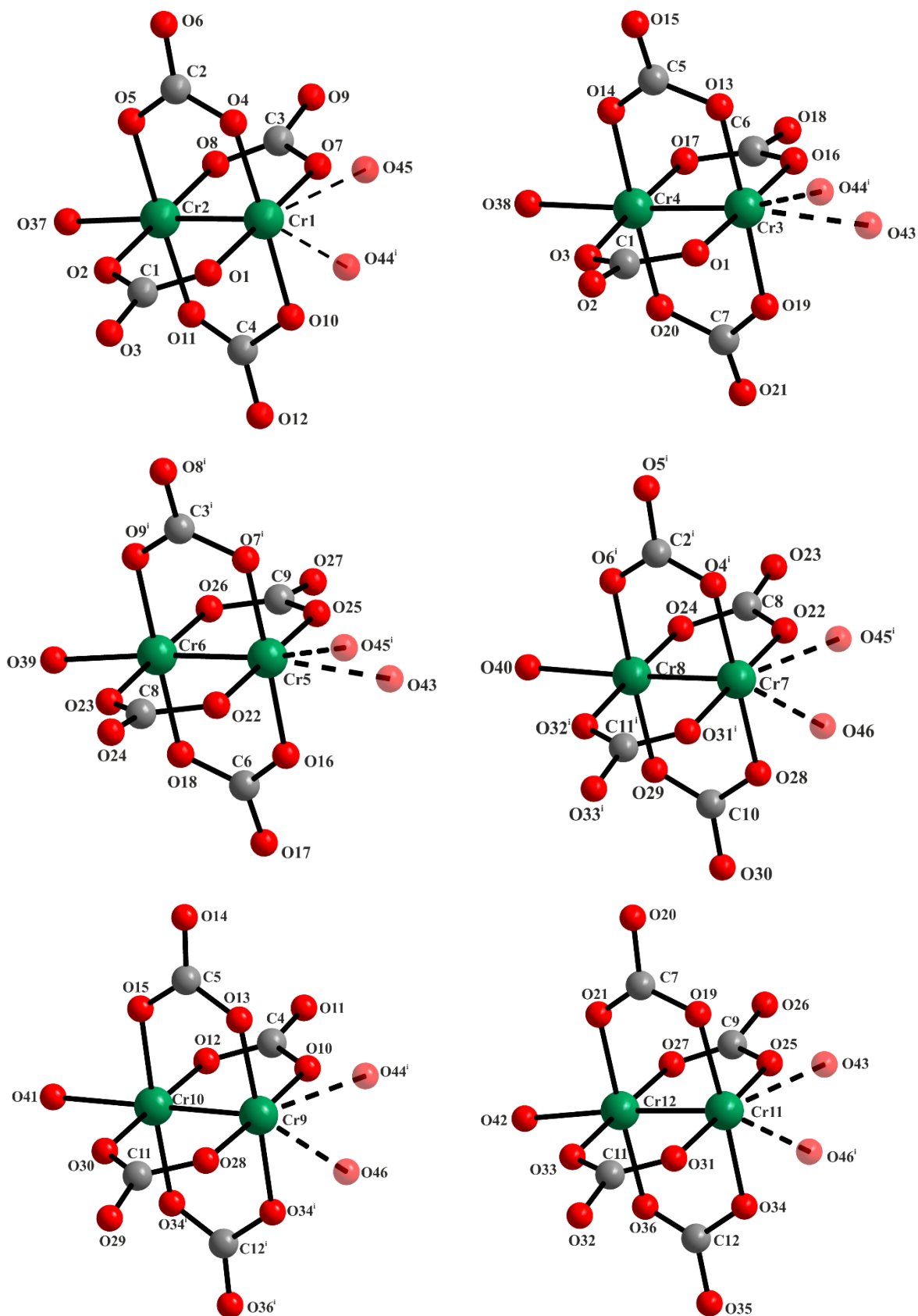


Abb. A 5: Koordination der zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SiO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Tab. A 8: Atomabstände [\AA] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ -Einheiten in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Cr1 – Cr2	2,336(1)	Cr5 – Cr6	2,329(1)	Cr9 – Cr10	2,327(1)
Cr3 – Cr4	2,321(1)	Cr7 – Cr8	2,323(1)	Cr11 – Cr12	2,338(1)
Cr1 – O1	2,027(1)	Cr5 – O7 ⁱ	1,987(1)	Cr9 – O10	2,007(1)
Cr1 – O4	2,014(1)	Cr5 – O16	1,988(1)	Cr9 – O13	2,012(1)
Cr1 – O7	2,035(1)	Cr5 – O22	1,994(1)	Cr9 – O28	1,998(1)
Cr1 – O10	2,011(1)	Cr5 – O25	2,041(1)	Cr9 – O34 ⁱ	2,039(1)
Cr1 – O44 ⁱ	2,258(1)	Cr5 – O43	2,292(1)	Cr9 – O44 ⁱ	2,298(1)
Cr1 – O45	2,351(1)	Cr5 – O45 ⁱ	2,304(1)	Cr9 – O46	2,371(1)
Cr2 – O2	2,011(1)	Cr6 – O9 ⁱ	2,025(1)	Cr10 – O12	2,018(1)
Cr2 – O5	2,047(1)	Cr6 – O18	2,017(1)	Cr10 – O15	2,046(1)
Cr2 – O8	1,999(1)	Cr6 – O23	2,007(1)	Cr10 – O30	2,009(1)
Cr2 – O11	2,018(1)	Cr6 – O26	2,013(1)	Cr10 – O35 ⁱ	2,035(1)
Cr2 – O37	2,200(1)	Cr6 – O39	2,223(1)	Cr10 – O41	2,249(1)
Cr3 – O1	1,984(1)	Cr7 – O4 ⁱ	2,027(1)	Cr11 – O19	2,059(1)
Cr3 – O13	2,041(1)	Cr7 – O22	2,037(1)	Cr11 – O25	2,015(1)
Cr3 – O16	2,060(1)	Cr7 – O28	2,036(1)	Cr11 – O31	2,010(1)
Cr3 – O19	2,003(1)	Cr7 – O31 ⁱ	2,023(1)	Cr11 – O34	2,019(1)
Cr3 – O43	2,295(1)	Cr7 – O45 ⁱ	2,253(1)	Cr11 – O43	2,258(1)
Cr3 – O44 ⁱ	2,284(1)	Cr7 – O46	2,317(1)	Cr11 – O46 ⁱ	2,257(1)
Cr4 – O3	2,028(1)	Cr8 – O6 ⁱ	2,051(1)	Cr12 – O21	2,037(1)
Cr4 – O14	2,038(1)	Cr8 – O24	2,010(1)	Cr12 – O27	2,033(1)
Cr4 – O17	1,982(1)	Cr8 – O29	2,008(1)	Cr12 – O33	2,059(1)
Cr4 – O20	2,047(1)	Cr8 – O32 ⁱ	2,036(1)	Cr12 – O36	2,038(1)
Cr4 – O38	2,205(1)	Cr8 – O40	2,262(1)	Cr12 – O42	2,205(1)
C1 – O1	1,310(1)	C5 – O13	1,325(1)	C9 – O25 ⁱ	1,356(1)
C1 – O2	1,318(1)	C5 – O14	1,224(1)	C9 – O26 ⁱ	1,302(1)
C1 – O3	1,285(1)	C5 – O15	1,253(1)	C9 – O27	1,223(1)
C2 – O4	1,298(1)	C6 – O16	1,289(1)	C10 – O28	1,335(1)
C2 – O5	1,311(1)	C6 – O17	1,273(1)	C10 – O29	1,298(1)
C2 – O6	1,231(1)	C6 – O18	1,325(1)	C10 – O30	1,279(1)
C3 – O7	1,352(1)	C7 – O19	1,321(1)	C11 – O31	1,269(1)
C3 – O8	1,260(1)	C7 – O20 ⁱ	1,336(1)	C11 – O32	1,330(1)
C3 – O9	1,313(1)	C7 – O21	1,209(1)	C11 – O33	1,287(1)
C4 – O10	1,425(1)	C8 – O22	1,399(1)	C12 – O34	1,345(1)
C4 – O11	1,207(1)	C8 – O23	1,197(1)	C12 – O35	1,298(1)
C4 – O12	1,286(1)	C8 – O24	1,340(1)	C12 – O36	1,230(1)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 9: O—Cr—O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten Cr1—Cr2, Cr3—Cr4 und Cr5—Cr6 in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

O1—Cr1—O4	91,62(2)	O1—Cr3—O13	89,21(2)	O7 ⁱ —Cr5—O22	91,21(2)
O1—Cr1—O10	87,47(2)	O1—Cr3—O19	91,27(2)	O7 ⁱ —Cr5—O25	90,97(2)
O4—Cr1—O7	88,82(2)	O13—Cr3—O16	90,55(3)	O16—Cr5—O22	90,07(2)
O7—Cr1—O10	92,07(2)	O16—Cr3—O19	88,91(2)	O16—Cr5—O25	87,65(2)
O1—Cr1—O7	179,19(3)	O1—Cr3—O16	178,96(3)	O7 ⁱ —Cr5—O16	176,87(3)
O4—Cr1—O10	178,21(2)	O13—Cr3—O19	177,10(2)	O22—Cr5—O25	176,81(2)
O1—Cr1—O44 ⁱ	72,70(2)	O1—Cr3—O44 ⁱ	72,90(2)	O7 ⁱ —Cr5—O45 ⁱ	76,27(2)
O4—Cr1—O45	73,19(2)	O13—Cr3—O44 ⁱ	74,51(2)	O22—Cr5—O45 ⁱ	73,75(2)
O7—Cr1—O45	74,32(2)	O16—Cr3—O43	72,70(2)	O16—Cr5—O43	74,01(2)
O10—Cr1—O44 ⁱ	73,56(2)	O19—Cr3—O43	74,33(2)	O25—Cr5—O43	73,24(2)
O1—Cr1—O45	106,45(2)	O1—Cr3—O43	108,34(3)	O7 ⁱ —Cr5—O43	108,26(3)
O4—Cr1—O44 ⁱ	107,65(2)	O13—Cr3—O43	108,21(2)	O22—Cr5—O43	108,24(2)
O7—Cr1—O44 ⁱ	107,80(3)	O16—Cr3—O44 ⁱ	108,01(2)	O16—Cr5—O45 ⁱ	106,84(2)
O10—Cr1—O45	108,56(2)	O19—Cr3—O44 ⁱ	108,36(2)	O25—Cr5—O45 ⁱ	109,05(2)
O44 ⁱ —Cr1—O45	48,28(2)	O43—Cr3—O44 ⁱ	49,35(2)	O43—Cr5—O45 ⁱ	48,32(2)
O2—Cr2—O5	89,49(2)	O3—Cr4—O14	88,06(2)	O9 ⁱ —Cr6—O23	88,27(2)
O2—Cr2—O11	89,65(2)	O3—Cr4—O20	90,97(2)	O9 ⁱ —Cr6—O26	91,87(2)
O5—Cr2—O8	88,54(2)	O14—Cr4—O17	92,40(2)	O18—Cr6—O23	90,37(2)
O8—Cr2—O11	92,17(2)	O17—Cr4—O20	88,39(2)	O18—Cr6—O26	89,42(2)
O2—Cr2—O37	94,32(2)	O3—Cr4—O38	92,71(2)	O9 ⁱ —Cr6—O39	94,61(2)
O5—Cr2—O37	94,60(2)	O14—Cr4—O38	90,06(2)	O18—Cr6—O39	87,17(3)
O8—Cr2—O37	88,69(2)	O17—Cr4—O38	91,22(2)	O23—Cr6—O39	91,01(2)
O11—Cr2—O37	88,27(2)	O20—Cr4—O38	92,65(2)	O26—Cr6—O39	91,10(2)
O2—Cr2—O8	176,53(3)	O3—Cr4—O18	176,04(3)	O9 ⁱ —Cr6—O18	177,78(3)
O5—Cr2—O11	177,06(2)	O14—Cr4—O20	177,16(2)	O23—Cr6—O26	177,56(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 10: O—Cr—O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten Cr7—Cr8, Cr9—Cr10 und Cr11—Cr12 in $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

O4 ⁱ —Cr7—O22	89,34(2)	O10—Cr9—O13	88,84(2)	O19—Cr11—O25	89,01(2)
O4 ⁱ —Cr7—O31 ⁱ	92,80(2)	O10—Cr9—O34 ⁱ	91,58(2)	O19—Cr11—O31	91,06(2)
O22—Cr7—O28	89,58(2)	O13—Cr9—O28	90,32(2)	O25—Cr11—O34	92,01(3)
O28—Cr7—O31 ⁱ	88,23(2)	O28—Cr9—O34 ⁱ	89,12(2)	O31—Cr11—O34	87,75(2)
O4 ⁱ —Cr7—O28	177,91(3)	O10—Cr9—O28	177,40(3)	O19—Cr11—O34	176,76(3)
O22—Cr7—O31 ⁱ	177,36(2)	O13—Cr9—O34 ⁱ	176,73(2)	O25—Cr11—O31	176,68(3)
O4 ⁱ —Cr7—O45 ⁱ	75,16(2)	O10—Cr9—O44 ⁱ	72,74(2)	O19—Cr11—O43	74,15(2)
O22—Cr7—O45 ⁱ	74,13(2)	O13—Cr9—O44 ⁱ	74,73(2)	O25—Cr11—O43	74,49(2)
O28—Cr7—O46	76,02(2)	O28—Cr9—O46	75,46(2)	O31—Cr11—O46 ⁱ	74,76(2)
O31 ⁱ —Cr7—O46	73,21(2)	O34 ⁱ —Cr9—O46	73,96(2)	O34—Cr11—O46 ⁱ	76,91(2)
O4 ⁱ —Cr7—O46	106,01(2)	O10—Cr9—O46	107,13(3)	O19—Cr11—O46 ⁱ	105,69(2)
O22—Cr7—O46	107,67(3)	O13—Cr9—O46	109,01(2)	O25—Cr11—O46 ⁱ	108,41(2)
O28—Cr7—O45 ⁱ	106,25(2)	O28—Cr9—O44 ⁱ	109,39(2)	O31—Cr11—O43	108,72(2)
O31 ⁱ —Cr7—O45 ⁱ	107,91(2)	O34 ⁱ —Cr9—O44 ⁱ	108,49(2)	O34—Cr11—O43	109,09(2)
O45 ⁱ —Cr7—O46	45,94(2)	O44 ⁱ —Cr9—O46	48,82(2)	O43—Cr11—O46 ⁱ	46,57(2)
O6 ⁱ —Cr8—O24	90,39(2)	O12—Cr10—O15	89,01(2)	O21—Cr12—O27	89,60(2)
O6 ⁱ —Cr8—O32 ⁱ	90,96(2)	O12—Cr10—O35 ⁱ	90,61(2)	O21—Cr12—O33	90,00(2)
O24—Cr8—O29	90,57(2)	O15—Cr10—O30	90,66(2)	O27—Cr12—O36	90,28(2)
O29—Cr8—O32 ⁱ	88,02(2)	O30—Cr10—O35 ⁱ	89,60(2)	O33—Cr12—O36	90,01(2)
O6 ⁱ —Cr8—O40	88,56(2)	O12—Cr10—O41	89,85(2)	O21—Cr12—O42	96,09(2)
O24—Cr8—O40	91,24(2)	O15—Cr10—O41	92,11(2)	O27—Cr12—O42	90,76(2)
O29—Cr8—O40	94,32(2)	O30—Cr10—O41	92,58(2)	O33—Cr12—O42	92,13(2)
O32 ⁱ —Cr8—O40	89,98(2)	O35 ⁱ —Cr10—O41	90,85(2)	O36—Cr12—O42	86,09(2)
O6 ⁱ —Cr8—O29	176,94(3)	O12—Cr10—O30	177,56(3)	O21—Cr12—O36	177,82(3)
O24—Cr8—O32 ⁱ	178,20(2)	O15—Cr10—O35 ⁱ	177,02(2)	O27—Cr12—O33	177,11(3)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 11: Cr—Cr—O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ -Einheiten in
 $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Cr1—Cr2—O2	88,14(2)	Cr3—Cr4—O3	88,58(2)	Cr5—Cr6—O9 ⁱ	89,58(2)
Cr1—Cr2—O5	88,86(2)	Cr3—Cr4—O14	87,84(2)	Cr5—Cr6—O18	88,64(2)
Cr1—Cr2—O8	88,96(2)	Cr3—Cr4—O17	87,50(2)	Cr5—Cr6—O23	89,12(2)
Cr1—Cr2—O11	88,30(2)	Cr3—Cr4—O20	89,47(2)	Cr5—Cr6—O26	88,45(2)
Cr2—Cr1—O1	90,20(2)	Cr4—Cr3—O1	89,07(2)	Cr6—Cr5—O7 ⁱ	88,91(2)
Cr2—Cr1—O4	88,72(2)	Cr4—Cr3—O13	89,04(2)	Cr6—Cr5—O16	88,27(2)
Cr2—Cr1—O7	89,14(2)	Cr4—Cr3—O16	89,91(2)	Cr6—Cr5—O22	88,59(2)
Cr2—Cr1—O10	89,74(2)	Cr4—Cr3—O19	88,11(2)	Cr6—Cr5—O25	89,12(2)
Cr1—Cr2—O37	175,77(3)	Cr3—Cr4—O38	177,50(2)	Cr5—Cr6—O39	175,81(3)
Cr2—Cr1—O44 ⁱ	156,27(3)	Cr4—Cr3—O43	155,19(2)	Cr6—Cr5—O43	155,20(3)
Cr2—Cr1—O45	155,42(3)	Cr4—Cr3—O44 ⁱ	155,44(2)	Cr6—Cr5—O45 ⁱ	156,43(2)
Cr7—Cr8—O6 ⁱ	88,14(2)	Cr9—Cr10—O12	89,39(2)	Cr11—Cr12—O21	88,64(2)
Cr7—Cr8—O24	89,60(2)	Cr9—Cr10—O15	88,11(2)	Cr11—Cr12—O27	88,84(2)
Cr7—Cr8—O29	88,96(2)	Cr9—Cr10—O30	88,18(2)	Cr11—Cr12—O33	88,29(2)
Cr7—Cr8—O32 ⁱ	89,27(2)	Cr9—Cr10—O35 ⁱ	88,93(2)	Cr11—Cr12—O36	89,17(2)
Cr8—Cr7—O4 ⁱ	88,85(2)	Cr10—Cr9—O10	88,48(2)	Cr12—Cr11—O19	88,78(2)
Cr8—Cr7—O22	89,49(2)	Cr10—Cr9—O13	88,42(2)	Cr12—Cr11—O25	87,78(2)
Cr8—Cr7—O28	89,35(2)	Cr10—Cr9—O28	89,04(2)	Cr12—Cr11—O31	88,91(2)
Cr8—Cr7—O31 ⁱ	89,02(2)	Cr10—Cr9—O34 ⁱ	88,35(2)	Cr12—Cr11—O34	88,19(2)
Cr7—Cr8—O40	176,60(2)	Cr9—Cr10—O41	179,21(3)	Cr11—Cr12—O42	175,24(2)
Cr8—Cr7—O45 ⁱ	156,97(2)	Cr10—Cr9—O44 ⁱ	154,71(2)	Cr12—Cr11—O43	155,31(2)
Cr8—Cr7—O46	157,07(2)	Cr10—Cr9—O46	156,40(3)	Cr12—Cr11—O46 ⁱ	158,12(2)

Symmetrieoperation: i) -x, -y, -z

Tab. A 12: O – C – O-Winkel [°] für die $[\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ -Einheiten in
 $\text{Rb}_4[\text{Cr}_{24}(\text{CO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{SiO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

O1 – C1 – O2	120,10(4)	O13 – C5 – O14	120,47(4)	O25 – C9 – O26	115,93(4)
O1 – C1 – O3	119,36(4)	O13 – C5 – O15	117,49(4)	O25 – C9 – O27	118,68(3)
O2 – C1 – O3	120,49(4)	O14 – C5 – O15	121,98(3)	O26 – C9 – O27	126,08(4)
O4 – C2 – O5	119,22(4)	O16 – C6 – O17	121,67(4)	O28 – C10 – O29	118,62(3)
O4 – C2 – O6	122,42(4)	O16 – C6 – O18	116,35(4)	O28 – C10 – O30	117,03(4)
O5 – C2 – O6	118,34(4)	O17 – C6 – O18	122,28(4)	O29 – C10 – O30	124,19(4)
O7 – C3 – O8	120,69(4)	O19 – C7 – O20	114,73(4)	O31 – C11 – O32	121,05(3)
O7 – C3 – O9	117,49(4)	O19 – C7 – O21	125,14(3)	O31 – C11 – O33	122,34(3)
O8 – C3 – O9	121,53(4)	O20 – C7 – O21	119,98(4)	O32 – C11 – O33	116,47(4)
O10 – C4 – O11	118,71(4)	O22 – C8 – O23	119,87(4)	O34 – C12 – O35	114,97(4)
O10 – C4 – O12	112,31(4)	O22 – C8 – O24	113,52(3)	O34 – C12 – O36	121,21(3)
O11 – C4 – O12	128,67(4)	O23 – C8 – O24	126,53(3)	O35 – C12 – O36	123,73(4)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt, motiviert und begleitet haben:

Ich danke Prof. Dr. Arnold Adam für die Ermöglichung dieser Arbeit, die Überlassung des interessanten Themas sowie die stete Diskussionsbereitschaft.

Apl. Prof. Dr. Mimoza Gjikađ danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Durchführung der Einkristallmessungen. Außerdem bedanke ich mich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen sowie ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft.

Ich danke Karin Bode für die zahlreichen Messungen der IR- und Raman-Spektren sowie die tolle Zeit als Laborkollegin. Ebenso danke ich Madeline Haase für die Messungen der Einkristalle sowie ihrer fachlichen Ratschläge und die Durchsicht dieser Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank apl. Prof. Dr. Eike Hübner für die Durchführungen der DFT-Rechnungen und Peggy Knospe für die Anfertigungen der REM-EDX-Messungen.

Allen Kollegen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie danke ich für das tolle Arbeitsklima, für das kollegiale Verhältnis und für die zahlreichen fachlichen und privaten Diskussionen. Besonders danke ich Philipp Hentrich für den wissenschaftlichen Austausch und die Durchsicht dieser Arbeit.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden. Danke dafür, dass ihr immer ein offenes Ohr habt, mir mit Rat und Tat zur Seite steht und mich zu jeder Zeit unterstützt. Ich bedanke mich auch für die zahlreichen Ablenkungen, mit denen ihr mir einen wundervollen Ausgleich schafft.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Ehemann Daniel für seine liebevolle Geduld während meiner Promotion und meinen Kindern Paul und Ole für jede Umarmung und für jedes Lächeln, dass sie mir schenken und mir damit tagtäglich Freude bereiten.